

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
G03F 7/037

(11) 공개번호 특2003-0053471  
(43) 공개일자 2003년 06월 28일

(21) 출원번호 10-2002-7014320  
(22) 출원일자 2002년 10월 25일  
    번역문제출일자 2002년 10월 25일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/01517 (87) 국제공개번호 WO 2002/69041  
(86) 국제출원출원일자 2002년 02월 21일 (87) 국제공개일자 2002년 09월 06일  
(81) 지정국 국내특허 : 중국 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스  
    사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드  
    이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 터키

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00049951 2001년 02월 26일 일본(JP)  
(71) 출원인 도레이 가부시끼가이샤  
(72) 발명자 일본 103 도쿄도 주오구 니혼바시 무로마찌 2조메 2방 1고  
    수와, 미즈히토  
    일본 520-0842시가켄오프시소노야마2조메3방1고101  
    미요시, 가즈토  
    일본 520-0843시가켄오프시기따오지3조메21방20고204  
    도미카와, 마사오  
    일본 520-0865시가켄오프시난고2조메34방7고  
(74) 대리인 주성민, 위혜숙

심사청구 : 없음

(54) 포지티브형 감광성 수지 전구체 조성물 및 그것을 이용한 표시장치

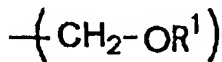
요약

알칼리 현상 가능한 포지티브형의 감광성 수지 전구체 조성물을 제공한다. 하기 (a)와, (b1) 또는 (b2)와, (c)를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 전구체 조성물이다.

(a) 알칼리 수용액에 가용성인 폴리아미드산 에스테르 및(또는) 폴리아미드산 폴리머.

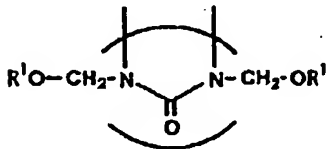
(b1) 화학식 1로 나타내는 유기기 R<sup>1</sup>로 치환된 메틸올기를 포함하는 페놀성 수산기 포함 열가교성 화합물 (단, R<sup>1</sup>이 수소원자인 경우 제외).

<화학식 1>



(b2) 화학식 2로 나타내는 유기기 R<sup>1</sup>로 치환된 요소계 유기기를 포함하는 열가교성 화합물.

<화학식 2>



(c) 에스테르화한 퀴논디아지드 화합물.

색인어

알칼리 수용액, 폴리아미드산, 폴리머, 포지티브형 감광성 수지 전구체 조성물, 유기기, 탄소수, 절연층.

## 기술분야

본 발명은, 반도체 소자의 표면 보호막, 증간 절연막, 유기 전계 발광소자의 절연층 등에 적합한, 자외선으로 노광한 부분이 알칼리 수용액에 용해되는 포지티브형 감광성 폴리이미드 전구체 조성물 및 그것을 이용한 표시장치에 관한 것이다.

## 배경기술

노광한 부분이 알칼리 현상에 의해 용해되는 포지티브형 내열성 수지 전구체 조성물로서는, 폴리이미드산에 나프토퀴논디아지드를 첨가한 것(일본 특허공개 소52-13315호 공보, USP4093461), 수산기를 가진 가용성 폴리이미드에 나프토퀴논디아지드를 첨가한 것(일본 특허공개 소64-60630호 공보, EP264678A1), 수산기를 가진 폴리이미드에 나프토퀴논디아지드를 첨가한 것(일본 특허공개 소56-27140호 공보, EP23662A1) 등이 알려져 있다.

종상의 폴리이미드산에 나프토퀴논디아지드를 첨가한 것으로는 나프토퀴논디아지드의 알칼리에 대한 용해저해 효과보다 폴리이미드산의 카르복실기의 용해성이 높기 때문에, 대부분의 경우 희망하는 패턴을 얻을 수 없다고 하는 문제점이 있었다. 그래서, 폴리이미드산의 알칼리 용해성을 조절하기 위해서, 폴리이미드산의 카르복실기를 에스테르기로 보호한 폴리이미드산 유도체가 개발되었다. 그렇지만, 이 폴리이미드산 유도체에 나프토퀴논디아지드를 첨가한 것에서는, 나프토퀴논디아지드의 알칼리에 대한 용해저해 효과가 대단히 커지고, 대부분의 경우, 희망하는 패턴을 얻을 수는 있지만, 대단히 큰 감도 저하를 초래한다고 하는 문제점이 있었다.

이에 대해서, 이 폴리이미드산 유도체에 나프토퀴논디아지드를 첨가한 것으로, 여러 가지 페놀성 수산기를 갖는 화합물을 첨가하는 것이 검토되었는데, 이 경우 감도 상승은 용이하게 달성되지만, 폴리이미드막을 형성하는 큐어의 과정에 있어서, 그 화합물이 비산되어 버리고, 큐어 후의 수축률을 크게 하는 등의 폐해가 있어, 이 양 특성을 양립하는 것은 문제가 있었다.

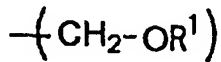
## 발명의 상세한 설명

본 발명은, 하기 (a)와, (b1) 또는 (b2)와, (c)를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 전구체 조성물이다.

(a) 알칼리 수용액에 가용성인 폴리이미드산 에스테르 및(또는) 폴리이미드산 폴리머.

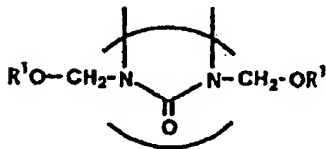
(b1) 화학식 1로 나타내는 유기기 R<sup>1</sup>로 치환된 메틸올기를 포함하는 페놀성 수산기 포함 열가교성 화합물(단, R<sup>1</sup>이 수소원자인 경우 제외).

## 화학식 1.



(b2) 화학식 2로 나타내는 유기기 R<sup>1</sup>로 치환된 요소계 유기기를 포함하는 열가교성 화합물.

## 화학식 2



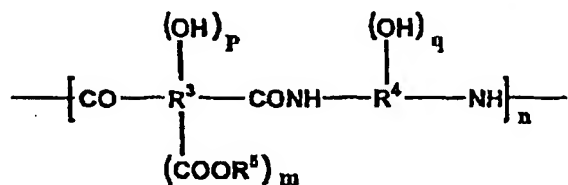
(c) 에스테르화한 퀴논디아지드 화합물.

본 발명은 감도 향상과 큐어 후의 열수축을 억제한다고 하는 양쪽의 특성을 양립시키기 위해서, 폴리이미드 전구체 및 나프토퀴논디아지드 화합물에, 특정한 유기기를 포함하는 열가교성 화합물을 첨가하는 것을 특징으로 하고, 본 발명에 의해 얻어진 수지 조성물이나, 노광 전에는 알칼리 현상액에 거의 용해되지 않고, 노광하면 용이하게 알칼리 현상액에 용해되기 때문에, 현상에 의한 막 줄어듬이 적으면서도 단시간에 현상할 수 있는 것, 또한 본 발명에서 이용한 열가교성 화합물로 가교함으로써 큐어 후의 수축률을 적게 억제할 수 있는 것이다.

기열 또는 적당한 촉매에 의해, 이머드환, 옥사졸환, 그 밖의 환상 구조를 갖는 폴리머가 될 수 있는 것이다. 환 구조가 됨으로써, 내열성, 내용제성이 비약적으로 향상한다.

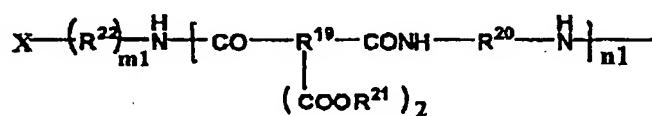
본 발명에서 사용되는 폴리머 (a)로서는, 화학식 3 및(또는) 하기 화학식 8 내지 화학식 11로 나타내는 구조 단위를 주성분으로 하는 폴리머가 있다.

화학식 3

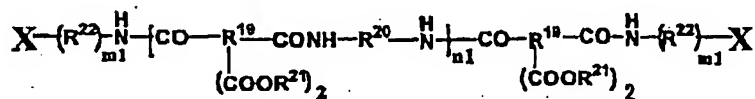


식 중, R<sup>3</sup>은 적어도 2개 이상의 탄소원자를 갖는 2가 내지 8가의 유기기, R<sup>4</sup>는 적어도 2개 이상의 탄소원자를 갖는 2가 내지 6가의 유기기, R<sup>5</sup>는 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기를 나타내며, n은 10 내지 100000의 정수, m은 0 내지 2의 정수, p, q는 0 내지 4의 정수를 나타내며, 단 p+q>0이다.

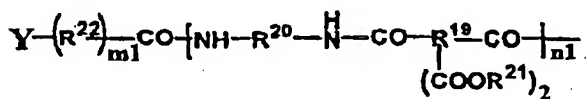
화학식 8



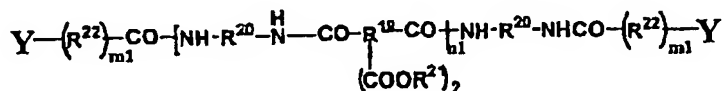
화학식 9



화학식 10



화학식 11



식들 중, R<sup>19</sup>는 4가의 유기기, R<sup>20</sup>는 2 내지 4가의 유기기, R<sup>21</sup>는 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기, R<sup>22</sup>는 2가의 유기기, X, Y는, 카르복실기, 페놀성 수산기, 술폰산기, 티올기에서 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 2 내지 8가의 유기기를 나타내며, n1은 10 내지 100000의 정수, m1은 0 내지 10의 정수를 나타낸다.

이것들은, 폴리머 주쇄 내부 또는 폴리머 주쇄 말단에, 폴리이미드산 유래의 카르복실기 이외의 알칼리 가

성 기를 가지지 않는 폴리아미드산보다도 양호해진다.

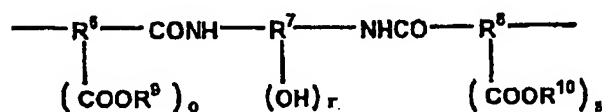
본 발명에 있어서 상기 화학식 3은 폴리머 주쇄 내부에 폴리아미드산 유래의 카르복실기 이외의 알칼리 가용성 기를 갖는 것에 속한다.

알칼리 가용성 기 중에서도, 특히, 페놀성 수산기가 알칼리 수용액에 대한 용해성이 보다 바람직하다. 또, 화학식 3은 불소 원자를 식 중에 10중량% 이상 가짐으로써, 알칼리 수용액으로 현상할 때에, 막의 계면에 발수성이 적당하게 나오기 때문에, 계면의 번짐 등을 억제할 수 있다. 그렇지만, 불소 원자 포함량이 20중량%를 초과하면, 알칼리 수용액에 대한 용해성이 저하하고, 열처리에 의해 환상 구조로 한 폴리머의 내유기 용매성이 저하하고, 발연 질산에 대한 용해성이 저하하기 때문에 바람직하지 않다. 이와 같이, 불소 원자는 10중량% 이상 20중량% 이하 포함되는 것이 바람직하다.

상기 화학식 3 중,  $R^3$ 은 산 이무수물의 구조 성분을 나타내고, 이 산 이무수물은 방향족 환을 포함하고, 또한, 수산기를 1개 내지 4개 가진, 적어도 2개 이상의 탄소원자를 갖는 2가 내지 8가의 유기기인 것이 바람직하고, 탄소수 6 내지 30의 3가 또는 4가의 유기기가 더욱 바람직하다.

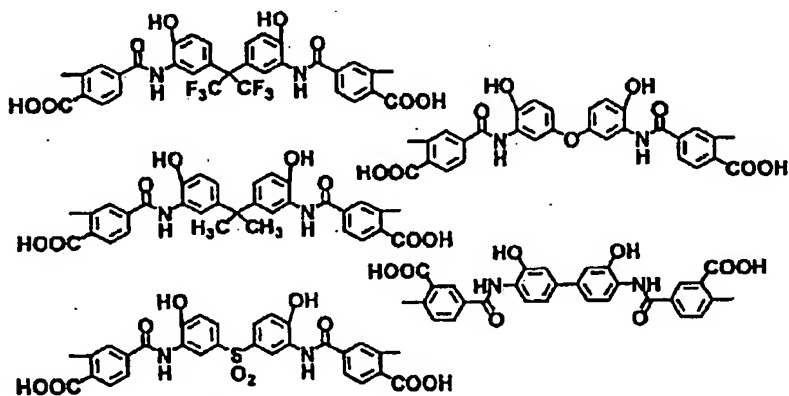
구체적으로는, 화학식 4로 나타내는 바와 같은 구조의 것이 바람직하고, 이 경우,  $R^6$ ,  $R^8$ 은 얻어지는 폴리머의 내열성을 위해 방향족 환을 포함한 것이 바람직하고, 그 중에서도 특히 바람직한 구조로서 트리멜리트산, 트리에신산, 나프탈렌테트라카르복실산 잔기와 같은 것을 들 수 있다. 또  $R^7$ 은 탄소수 3 내지 20에서 선택되는 수산기를 가진 3가 내지 6가의 유기기가 바람직하다. 또한, 수산기는 아미드 결합과 서로 이웃한 위치에 있는 것이 바람직하다. 이러한 예로서, 불소 원자를 포함한 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 비스(3-히드록시-4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 불소 원자를 포함하지 않는 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)프로판, 비스(3-히드록시-4-아미노페닐)프로판, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시비페닐, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시비페닐, 2,4-디아미노페놀, 2,5-디아미노페놀, 1,4-디아미노-2,5-디히드록시벤젠의 아미노기가 결합한 것 등을 들 수 있다.

#### 화학식 4



또,  $R^9$ ,  $R^{10}$ 은 동일하거나 상이할 수 있고, 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기가 좋다. 탄소수가 20보다 커지면 알칼리 현상액에 대한 용해성이 저하한다. o, s는 1 또는 2를 나타내고, r은 1 내지 4의 정수를 나타낸다. r이 5 이상이 되면, 얻어지는 내열성 수지막의 특성이 저하한다.

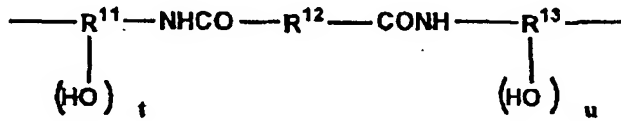
화학식 3의  $R^3(\text{COOR}^5)_m(\text{OH})_p$ 가 화학식 4를 나타내는 화합물 중에서, 바람직한 화합물을 예시하면, 특별히 이것들로 한정되지 않지만, 하기에 나타낸 바와 같은 구조의 것을 들 수 있다.



또, 알칼리에 대한 용해성, 감광 성능, 내열성을 손상시키지 않는 범위에서, 수산기를 갖고 있지 않은 테트라카르복실산, 디카르복실산으로 변성할 수도 있다. 이 예로서는, 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 비페닐테트라카르복실산, 디페닐에테르테트라카르복실산, 디페닐술폰테트라카르복실산 등의 방향족 테트라카르복실산이나 그 카르복실기 2개를 메틸기나 에틸기로 한 디에스테르 화합물, 부탄테트라카르복실산, 시클로펜탄테트라카르복실산 등의 지방족의 테트라카르복실산이나 그 카르복실기 2개를 메틸기나 에틸기로 한 디에스테르 화합물, 테레프탈산, 이소프탈산, 디페닐에테르디카르복실산, 나프탈렌 디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 아디프산 등의 지방족 디카르복실산 등을 들 수 있다. 이것들은 산 성분의 50 몰% 이하의 변성이 바람직하지만, 더욱 바람직하게는 30몰% 이하이다. 50몰% 이상의 변성을 행하면, 알칼리에 대한 용해성, 감광성이 손상될 우려가 있다.

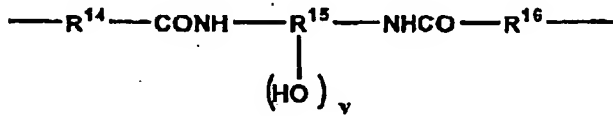
상기 화학식 3 중, H는 디아민의 구조 성분을 나타내고 있다. 이 중에서, H의 바람직한 예로서는, 얻어지는 폴리머의 내열성을 위해 방향족을 가지며, 또한 수산기를 갖는 것이 바람직하고, 구체적인 예로서는 불소 원자를 갖는 비스(아미노-히드록시-페닐)헥사플루오로프로판, 불소 원자를 갖지 않는 디아미노디히드록시피리미딘, 디아미노디히드록시피리딘, 히드록시-디아미노-피리미딘, 디아미노페놀, 디히드록시벤지딘 등의 화합물이나 화학식 5, 화학식 6, 화학식 7에 나타내는 구조의 것을 들 수 있다.

#### 화학식 5



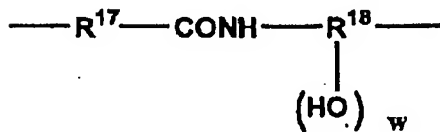
식 중, R<sup>11</sup>, R<sup>13</sup>은 탄소수 2 내지 20에서 선택되는 수산기를 가진 3가 내지 4가의 유기기를 나타내고, R<sup>12</sup>는 탄소수 2 내지 30에서 선택되는 2가의 유기기를 나타내며, t, u는 1 또는 2의 정수를 나타낸다.

#### 화학식 6



식 중, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup>은 탄소수 2 내지 20의 2가의 유기기를 나타내고, R<sup>15</sup>는 탄소수 3 내지 20에서 선택되는 수산기를 가진 3가 내지 6가의 유기기를 나타내며, v는 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

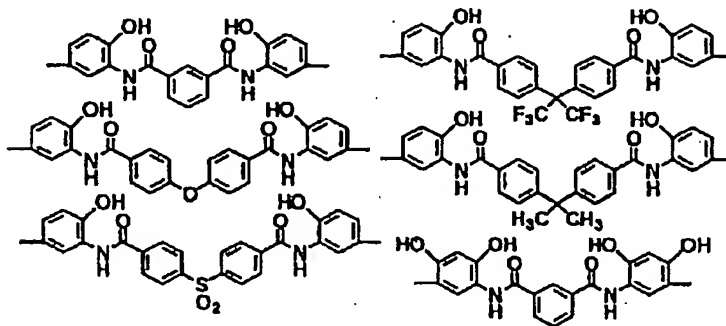
#### 화학식 7



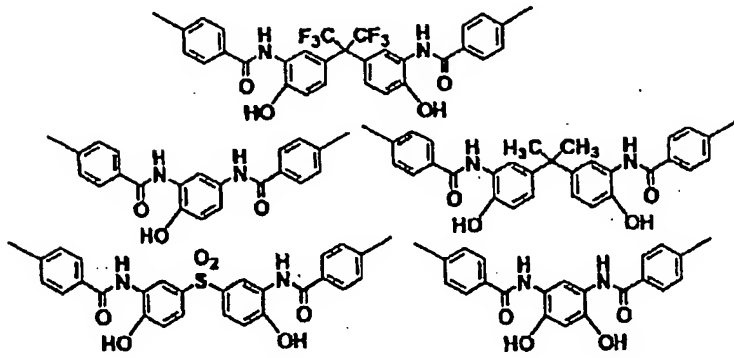
식 중, R<sup>17</sup>은 탄소수 2 내지 20에서 선택되는 2가의 유기기를 나타내고, R<sup>18</sup>은 탄소수 3 내지 20에서 선택되는 수산기를 가진 3가 내지 6가의 유기기를 나타내며, w는 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

이 중에서, 화학식 5의 R<sup>11</sup>, R<sup>13</sup>, 화학식 6의 R<sup>15</sup>, 화학식 7의 R<sup>18</sup>은 얻어지는 폴리머의 내열성을 위해 방향족 환, 및 수산기를 가진 유기기가 바람직하다. 화학식 5의 R<sup>12</sup>, 화학식 6의 R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup>, 화학식 7의 R<sup>17</sup>은 얻어지는 폴리머의 내열성을 위해 방향족 환을 가진 유기기가 바람직하다. 또 화학식 5의 t, u는 1 또는 2의 정수를 나타내고, 화학식 6의 v, 화학식 7의 w는 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

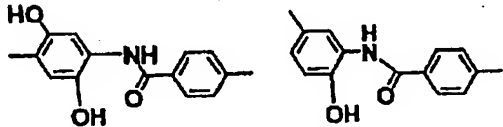
화학식 3의 R<sup>4</sup>(OH)<sub>q</sub>가 화학식 5로 나타나는 구체예를 하기에 나타낸다.



또, 화학식 3의 R<sup>4</sup>(OH)q가 화학식 6로 나타나는 구체예를 하기에 나타낸다.



화학식 3의 R<sup>4</sup>(OH)q가 화학식 7로 나타나는 구체예를 하기에 나타낸다.



화학식 5에 있어서, R<sup>11</sup>, R<sup>13</sup>은 탄소수 2 내지 20에서 선택되는 수산기를 가진 3가 내지 4가의 유기기를 나타내고, 얻어지는 폴리머의 내열성을 위해 방향족 환을 가진 것이 바람직하다. 구체적으로는 히드록시페닐기, 디히드록시페닐기, 히드록시나프틸기, 디히드록시나프틸기, 히드록시비페닐기, 디히드록시비페닐기, 비스(히드록시페닐)헥사플루오로프로판기, 비스(히드록시페닐)프로판기, 비스(히드록시페닐)술폰기, 히드록시디페닐에테르기, 디히드록시디페닐에테르기 등을 나타낸다. 또, 히드록시시클로헥실기, 디히드록시시클로헥실기 등의 지방족 기도 사용할 수 있다. R<sup>12</sup>은 탄소수 2 내지 30의 2가의 유기기를 나타낸다. 얻어지는 폴리머의 내열성을 위해서는 방향족 환을 가진 2가의 기가 좋고, 이러한 예로서는 페닐기, 비페닐기, 디페닐에테르기, 디페닐헥사플루오로프로판기, 디페닐프로판기, 디페닐술폰기 등을 들 수 있지만, 이것 이외에도 지방족의 시클로헥실기 등도 사용할 수 있다.

화학식 6에 있어서, R<sup>14</sup>, R<sup>16</sup>은 탄소수 2 내지 20의 2가의 유기기를 나타낸다. 얻어지는 폴리머의 내열성을 위해 방향족 환을 가진 2가의 기가 좋고, 이러한 예로서는 페닐기, 비페닐기, 디페닐에테르기, 디페닐헥사플루오로프로판기, 디페닐프로판기, 디페닐술폰기 등을 들 수 있지만, 이것 이외에도 지방족의 시클로헥실기 등도 사용할 수 있다. R<sup>15</sup>은 탄소수 3 내지 20에서 선택되는 수산기를 가진 3가 내지 6가의 유기기를 나타내고, 얻어지는 폴리머의 내열성을 위해 방향족 환을 가진 것이 바람직하다. 구체적으로는 히드록시페닐기, 디히드록시페닐기, 히드록시나프틸기, 디히드록시나프틸기, 히드록시비페닐기, 디히드록시비페닐기, 비스(히드록시페닐)헥사플루오로프로판기, 비스(히드록시페닐)프로판기, 비스(히드록시페닐)술폰기, 히드록시디페닐에테르기, 디히드록시디페닐에테르기 등을 나타낸다. 또, 히드록시시클로헥실기, 디히드록시시클로헥실기 등의 지방족 기도 사용할 수 있다.

화학식 7에 있어서 R<sup>17</sup>은 탄소수 2 내지 20에서 선택되는 2가의 유기기를 나타내고 있다. 얻어지는 폴리머의 내열성으로부터 방향족 환을 가진 2가의 기가 좋고, 이러한 예로서는 페닐기, 비페닐기, 디페닐에테르기, 디페닐헥사플루오로프로판기, 디페닐프로판기, 디페닐술폰기 등을 들 수 있지만, 이것 이외에도 지방족의 시클로헥실기 등도 사용할 수 있다. R<sup>18</sup>은 탄소수 3 내지 20에서 선택되는 수산기를 가진 3가 내지 6가의 유기기를 나타내고, 얻어지는 폴리머의 내열성을 위해 방향족 환을 가진 것이 바람직하다. 구체적으로는 히드록시페닐기, 디히드록시페닐기, 히드록시나프틸기, 디히드록시나프틸기, 히드록시비페닐기, 디히드록시비페닐기, 비스(히드록시페닐)헥사플루오로프로판기, 비스(히드록시페닐)프로판기, 비스(히드록시페닐)술폰기, 히드록시디페닐에테르기, 디히드록시디페닐에테르기 등을 나타낸다. 또, 히드록시시클로헥실기, 디히드록시시클로헥실기 등의 지방족 기도 사용할 수 있다.

또, 1 내지 40몰%의 범위의, 다른 디아민 성분을 이용해서 변형시킬 수도 있다. 이것들의 예로서는, 페닐렌디아민, 디아미노디페닐에테르, 아미노페녹시벤젠, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 비스(아미노페녹시페닐)프로판, 비스(아미노페녹시페닐)술폰 또는 이들 방향족 환에 알킬기나 할로겐 원자로 치환한 화합물 등을 들 수 있다. 이러한 예로서, 페닐렌디아민, 디아미노디페닐에테르, 아미노페녹시벤젠, 디아미노디페닐메탄, 디아미노디페닐술폰, 비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 비스(아미노페녹시페닐)프로판, 비스(아미노페녹시페닐)술폰 또는 이들 방향족 환에 알킬기나 할로겐 원자로 치환한 화합물 등, 지방족의 시클로헥실디아민, 메틸렌비스시클로헥실아민 등을 들 수 있다. 이러한 디아민 성분을 40몰%보다 많이 공중합하면 얻어지는 폴리머의 내열성이 저하한다.

화학식 3의 R<sup>5</sup>는 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기를 나타낸다. 얻어지는 포지티브형 감광성 수지 전구체 용액의 안정성에서는, R<sup>5</sup>는 유기기가 바람직하지만, 알칼리 수용액의 용해성에서 보면 수소가 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 수소원자와 알킬기를 혼재시킬 수 있다. 이 R<sup>5</sup>의 수소와 유기기의 양을 제

티브형 감광성 수지 전구체 조성물을 얻을 수 있다. 바람직한 범위는, R<sup>5</sup>의 10% 내지 90%가 수소원자인 것이다. R<sup>5</sup>의 탄소수가 20을 초과하면 알칼리 수용액에 용해되지 않게 된다. 이상에서 R<sup>5</sup>는, 바람직하게는 탄소수 1 내지 16의 탄화수소를 적어도 1개 이상 포함하고, 그 밖에는 수소원자인 것이 좋다.

또 화학식 3의 n은 카르복실기의 수를 나타내고, 0 내지 2의 정수를 나타낸다. 화학식 3의 n은 본 발명의 폴리머의 구조 단위의 반복수를 나타내고, 10 내지 100000의 범위인 것이 바람직하다.

폴리아미드산과 유사한 내열성 고분자 전구체로서 폴리히드록시아미드를 폴리아미드산 대신에 사용할 수도 있다. 이러한 폴리히드록시아미드의 제조방법으로서는, 비스아미노페놀 화합물과 디카르복실산을 축합반응시킴으로써 얻을 수 있다. 구체적으로는, 디시클로헥실카르보디아미드(DCC)와 같은 탈수 축합제와 산을 반응시키고 여기에 비스아미노페놀 화합물을 첨가하는 방법이나, 피리딘 등의 3급 아민을 첨가한 비스아미노페놀 화합물의 용액에 디카르복실산 디클로라이드의 용액을 적하하는 것 등이 있다.

폴리히드록시아미드를 사용할 경우, 폴리히드록시아미드의 용액에 나프토퀴논다이디드술폰산 에스테르와 같은 감광제를 첨가함으로써, 자외선으로 노광한 부분을 알칼리 수용액으로 제거할 수 있는 포토티브형의 감광성 내열성 수지 전구체 조성물을 얻을 수 있다.

또한, 기판과의 접착성을 향상시키기 위해서, 내열성을 저하시키지 않는 범위에서 화학식 3의 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>에 실록산 구조를 갖는 지방족 기를 공중합시켜도 좋다. 구체적으로는, 디아민 성분으로서 비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 비스(p-아미노-페닐)옥타메틸펜타실록산 등을 1 내지 10몰% 공중합한 것 등을 들 수 있다.

본 발명의 (a) 성분 중, 폴리머 주쇄 내부에 알칼리 가용성 기를 갖는 것은, 화학식 3으로 나타내는 구조 단위만으로 이루어지는 것이어도 좋고, 다른 구조 단위와의 공중합체 또는 블렌드체여도 좋다. 그 때, 화학식 3으로 나타내는 구조 단위를 90몰% 이상 포함하고 있는 것이 바람직하다. 공중합 또는 블렌드에 이용되는 구조 단위의 종류 및 양은 최종 기열 처리에 의해 얻어지는 폴리이미드계 폴리머의 내열성을 손상시키지 않는 범위에서 선택하는 것이 바람직하다.

본 발명의 상기 화학식 3으로 나타내는 폴리머는 공지의 방법에 의해 합성된다. 예를 들면, 저온 중에서 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물을 반응시키는 방법, 테트라카르복실산 이무수물과 알코올에 의해 디에스테르를 얻고, 그 후 아민과 축합제의 존재하에서 반응시키는 방법, 테트라카르복실산 이무수물과 알코올에 의해 디에스테르를 얻고, 그 후 나머지의 디카르복실산을 산 클로라이드화하여, 아민과 반응시키는 방법 등으로 합성할 수 있다.

본 발명에 있어서의 상기 화학식 8 내지 화학식 11은, 폴리머 주쇄 말단에 폴리아미드산 유래의 카르복실기 이외의 알칼리 가용성 기를 갖는 것에 속한다.

상기 화학식 8 내지 화학식 11 중, R<sup>18</sup>는 산 이무수물의 구조 성분을 나타내고, 이 산 이무수물은 방향족 환 또는 지방족 환을 포함하는 4가의 유기기이고, 그 중에서도 탄소 원자수 5 내지 40의 유기기인 것이 바람직하다.

산 이무수물로서는 구체적으로는, 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5,6-피리덴테트라카르복실산 이무수물, 3,4,9,10-페렌테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물 등의 방향족 테트라카르복실산 이무수물이나, 부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로탄테트라카르복실산 이무수물 등의 지방족의 테트라카르복실산 이무수물 등을 들 수 있다. 이들 중, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물이 바람직하다.

이것들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

상기 화학식 8 내지 화학식 11의 R<sup>20</sup>은 디아민의 구조 성분을 나타내고, 이 디아민으로서의 방향족 환 또는 지방족 환을 포함하는 2 내지 4가의 유기기를 나타내고, 그 중에서도 탄소 원자수 5 내지 40의 유기기가 바람직하다.

디아민의 구체적인 예로서는, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 벤젠, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,5-나프탈렌디아민, 2,6-나프탈렌디아민, 비스(4-아미노페녹시)술폰, 비스(3-아미노페녹시)술폰, 비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스(4-아미노페녹시)페닐)에테르, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2',3,3'-테트라에틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3',4,4'-테트라에틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 또는 이들 방향족 환에 알킬기나 할로겐 원자로 치환한 화합물이나, 지방족의 시클로헥실디아민, 메틸렌비스시클로헥실아민 등을 들 수

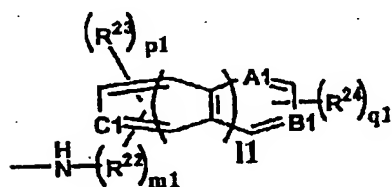
었다.

이들 중, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 등이 바람직하다. 특히 바람직하게는 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠이다. 이것들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

화학식 8 내지 화학식 11의  $R^{21}$ 은 수소, 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기를 나타낸다. 얻어지는 포지티브형 감광성 수지 전구체 용액의 안정성에서는,  $R^{21}$ 은 유기기가 바람직하지만, 알칼리 수용액의 용해성에서 보면 수소가 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 수소원자와 알칼기를 혼재시킬 수 있다. 이  $R^{21}$ 의 수소와 유기기의 양을 제어함으로써, 알칼리 수용액에 대한 용해속도가 변화되므로, 이 조정에 의해 적당한 용해속도를 가진 포지티브형 감광성 수지 전구체 조성물을 얻을 수 있다. 바람직한 범위는,  $R^{21}$ 의 10% 내지 90%가 수소원자인 것이다. 또  $R^{21}$ 의 탄소수가 20을 초과하면 알칼리 수용액에 용해되지 않게 된다. 이상에서  $R^{21}$ 은, 탄소수 1 내지 16의 탄화수소기를 적어도 1개 이상 포함하고, 그 밖에는 수소원자인 것이 보다 바람직하다.

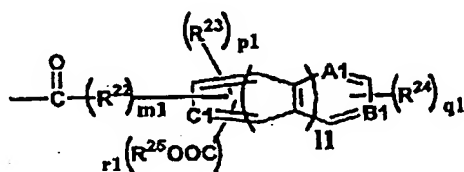
화학식 8, 화학식 9의 구조 성분인  $-NH-(R^{22})_{m1}-X$ 는, 하기 화학식 12로 나타내는 것이 바람직하고, 이것들은, 말단 밀봉제인 1급 모노아민에 유래하는 성분이다. X는 페놀성 수산기, 술폰산기, 티올기에서 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 2 내지 8가의 유기기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 페놀성 수산기, 티올기에서 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 2 내지 8가의 유기기가 바람직하다.

화학식 12

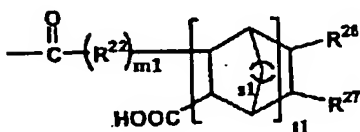


또, 화학식 10, 화학식 11의 구조 성분인  $-CO-(R^{22})_{m1}-Y$ 는, 화학식 12, 화학식 13으로 나타내는 것이 바람직하고, 이것들은, 말단 밀봉제인 산 무수물, 모노카르복실산, 모노산 클로라이드 화합물, 모노 할성 에스테르 화합물에서 선택되는 것에 유래하는 성분이다. Y는 카르복실기, 페놀성 수산기, 술폰산기, 티올기에서 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 2 내지 8가의 유기기가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 페놀성 수산기, 티올기에서 선택되는 기를 적어도 1개 갖는 2 내지 8가의 유기기가 바람직하다. 또 화학식 10, 화학식 11을 구성하는 Y는 화학식 13으로 나타내는 말단 밀봉기만, 화학식 14로 나타내는 말단 밀봉기만, 또는 화학식 13과 화학식 14 모두를 포함하는 것 중 어느 것이어도 좋다.

화학식 13



화학식 14





화학식 12, 화학식 13, 화학식 14 중, R<sup>26</sup>는 -CR<sup>26</sup>R<sup>27</sup>-, -CH<sub>2</sub>O-, -CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>-에서 선택되는 2가의 기를 나타내고, R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup>는 수소원자, 수산기, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기에서 선택되는 1가의 기를 나타낸다. R<sup>30</sup>은 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기에서 선택되는 1가의 기를 나타낸다. 그 중에서도 수소원자, 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기가 바람직하고, 특히 바람직하게는 수소원자, 메틸기, t-부틸기이다. R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>은, 수소원자, 탄소수 1 내지 4의 탄화수소기에서 선택되는 1가의 기, 또는, R<sup>26</sup>과 R<sup>27</sup>이 직접 결합한 환 구조를 나타낸다 (예를 들면, 나디이미드환 등). 또, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>는 수소원자, 수산기, 카르복실기, 술폰산기, 티올기, 탄소수 1 내지 10의 탄화수소기에서 선택되고, 적어도 하나는 수산기, 카르복실기, 술폰산기, 티올기를 나타낸다. A1, B1, C1은 탄소원자 또는 질소원자이고, 각각 동일하거나 상이할 수 있다. m1은 0 내지 10의 정수이고, 바람직하게는 0 내지 4의 정수이다. n1은 0 또는 1이고, 바람직하게는 0이다. p1은 0 또는 1이고, 바람직하게는 0이다. q1은 1 내지 3의 정수이고, 바람직하게는 1 및 2이다. r1, s1, t1은 0 또는 1이다.

화학식 12에 관한 1급 모노아민이란, 구체적으로는 5-아미노-8-히드록시퀴놀린, 4-아미노-8-히드록시퀴놀린, 1-히드록시-8-아미노나프탈렌, 1-히드록시-7-아미노나프탈렌, 1-히드록시-6-아미노나프탈렌, 1-히드록시-5-아미노나프탈렌, 1-히드록시-4-아미노나프탈렌, 1-히드록시-3-아미노나프탈렌, 1-히드록시-2-아미노나프탈렌, 1-아미노-7-히드록시나프탈렌, 2-히드록시-7-아미노나프탈렌, 2-히드록시-6-아미노나프탈렌, 2-히드록시-5-아미노나프탈렌, 2-히드록시-4-아미노나프탈렌, 2-히드록시-3-아미노나프탈렌, 1-아미노-2-히드록시나프탈렌, 1-카르복시-8-아미노나프탈렌, 1-카르복시-7-아미노나프탈렌, 1-카르복시-6-아미노나프탈렌, 1-카르복시-5-아미노나프탈렌, 1-카르복시-4-아미노나프탈렌, 1-카르복시-3-아미노나프탈렌, 1-카르복시-2-아미노나프탈렌, 1-아미노-7-카르복시나프탈렌, 2-카르복시-7-아미노나프탈렌, 2-카르복시-6-아미노나프탈렌, 2-카르복시-5-아미노나프탈렌, 2-카르복시-4-아미노나프탈렌, 2-카르복시-3-아미노나프탈렌, 1-아미노-2-카르복시나프탈렌, 2-아미노나프탈렌, 4-아미노나프탈렌, 5-아미노나프탈렌, 6-아미노나프탈렌, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 3-아미노- $\alpha$ -톨루일산, 아멜라이드, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 3-아미노-4,6-디히드록시피리미딘, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 5-아미노-8-메르캅토퀴놀린, 4-아미노-8-메르캅토퀴놀린, 1-메르캅토-8-아미노나프탈렌, 1-메르캅토-7-아미노나프탈렌, 1-메르캅토-6-아미노나프탈렌, 1-메르캅토-5-아미노나프탈렌, 1-메르캅토-4-아미노나프탈렌, 1-메르캅토-3-아미노나프탈렌, 1-메르캅토-2-아미노나프탈렌, 1-아미노-7-메르캅토나프탈렌, 2-메르캅토-7-아미노나프탈렌, 2-메르캅토-6-아미노나프탈렌, 2-메르캅토-5-아미노나프탈렌, 2-메르캅토-4-아미노나프탈렌, 2-메르캅토-3-아미노나프탈렌, 1-아미노-2-메르캅토나프탈렌, 3-아미노-4,6-디메르캅토피리미딘, 2-아미노티오펜올, 3-아미노티오펜올, 4-아미노티오펜올 등을 들 수 있다.

이들 중, 5-아미노-8-히드록시퀴놀린, 1-히드록시-7-아미노나프탈렌, 1-히드록시-6-아미노나프탈렌, 1-히드록시-5-아미노나프탈렌, 1-히드록시-4-아미노나프탈렌, 2-히드록시-7-아미노나프탈렌, 2-히드록시-6-아미노나프탈렌, 2-히드록시-5-아미노나프탈렌, 1-카르복시-7-아미노나프탈렌, 1-카르복시-6-아미노나프탈렌, 2-카르복시-7-아미노나프탈렌, 2-카르복시-6-아미노나프탈렌, 2-카르복시-5-아미노나프탈렌, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 3-아미노-4,6-디히드록시피리미딘, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 2-아미노티오펜올, 3-아미노티오펜올, 4-아미노티오펜올 등이 바람직하다. 이것들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

화학식 13 및 화학식 14에 관한 산 무수물, 모노카르복실산, 모노산 클로라이드 화합물, 모노 활성 에스테르 화합물의 구체예는, 무수 프탈산, 무수 말레산, 나프산, 시클로헥산디카르복실산 무수물, 3-히드록시프탈산 무수물 등의 산 무수물, 2-카르복시페놀, 3-카르복시페놀, 4-카르복시페놀, 2-카르복시티오펜올, 3-카르복시티오펜올, 4-카르복시티오펜올, 1-히드록시-8-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-7-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-6-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-5-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-4-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-3-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-2-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-8-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-7-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-6-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-5-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-4-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-3-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-2-카르복시나프탈렌, 2-카르복시벤조산, 3-카르복시벤조산, 4-카르복시벤조산 등의 모노카르복실산류, 및 이들 카르복실기가 산 클로라이드화한 모노산 클로라이드 화합물, 및 테레프탈산, 프탈산, 말레산, 시클로헥산디카르복실산, 3-히드록시프탈산, 5-노르노르넨-2,3-디카르복실산, 1,2-디카르복시나프탈렌, 1,3-디카르복시나프탈렌, 1,4-디카르복시나프탈렌, 1,5-디카르복시나프탈렌, 1,6-디카르복시나프탈렌, 1,7-디카르복시나프탈렌, 1,8-디카르복시나프탈렌, 2,3-디카르복시나프탈렌, 2,6-디카르복시나프탈렌, 2,7-디카르복시나프탈렌 등의 디카르복실산류의 모노카르복실기만이 산 클로라이드화한 모노산 클로라이드 화합물, 모노산 클로라이드 화합물과 N-히드록시벤조트리아졸 또는 N-히드록시-5-노르노르넨-2,3-디카르복시이미드의 반응에 의해 얻어지는 활성 에스테르 화합물을 들 수 있다.

이들 중, 무수 프탈산, 무수 말레산, 나프산, 시클로헥산디카르복실산 무수물, 3-히드록시프탈산 무수물 등의 산 무수물, 3-카르복시페놀, 4-카르복시페놀, 3-카르복시티오펜올, 4-카르복시티오펜올, 1-히드록시-7-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-6-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-5-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-7-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-6-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-5-카르복시나프탈렌, 3-카르복시벤조산, 4-카르복시벤조산 등의 모노카르복실산류, 및 이들 카르복실기가 산 클로라이드화한 모노산 클로라이드 화합물, 및 테레프탈산, 프탈산, 말레산, 시클로헥산디카르복실산, 1,5-디카르복시나프탈렌, 1,6-디카르복시나프탈렌, 1,7-디카르복시나프탈렌, 2,6-디카르복시나프탈렌 등의 디카르복실산류의 모노카르복실기만이 산 클로라이드화한 모노산 클로라이드 화합물, 모노산 클로라이드 화합물과 N-히드록시벤조트리아졸 또는 N-히드록시-5-노르노르넨-2,3-디카르복시이미드의 반응에 의해 얻어지는 활성 에스테르 화합물 등이 바람직하다. 이것들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

화학식 12로 나타내는 성분(화학식 8, 화학식 9의 X성분)의 도입 비율은, 그 원성분인 말단 밀봉제의 1급

조도인인 성분으로만 이루어진, 전체 이온 성분은 대개, 0.1 내지 50몰%의 범위가 바람직하게는 5 내지 50몰%이다.

화학식 13이나 화학식 14로 나타내는 성분(화학식 10, 화학식 11의 Y성분)의 도입 비율은, 그 원성분인 말단 밀봉제의 산 무수물, 모노카르복실산, 모노산 클로라이드 화합물, 모노 할성 에스테르 화합물 성분으로 환산하면, 디아민 성분에 대해서, 0.1 내지 60몰%의 범위가 바람직하고, 특히 바람직하게는 5 내지 55몰%이다.

화학식 8 및 화학식 9 또는 화학식 10 및 화학식 11의 nn은 본 발명의 폴리머의 구조 단위의 반복수를 나타내고, 10 내지 100000의 범위인 것이 바람직하다.

또한, 기관과의 접착성을 향상시키기 위해서, 내열성을 저하시키지 않는 범위에서 R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>에 실록산 구조를 갖는 지방족 기를 공중합시켜도 좋다. 구체적으로는, 디아민 성분으로서 비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 비스(p-아미노-페닐)옥타메틸펜타실록산 등을 1 내지 10몰% 공중합한 것 등을 들 수 있다.

본 발명의 (a) 성분 폴리머 중, 폴리머 주쇄 말단에 알칼리 가용성 기를 갖는 것은, 화학식 8 및(또는) 화학식 9, 또는 화학식 10 및(또는) 화학식 11로 나타내는 구조 단위만으로 이루어지는 것이어도 좋고, 다른 구조 단위와의 공중합체 또는 블렌드체여도 좋다. 그 때, 화학식 8 및(또는) 화학식 9, 또는 화학식 10 및(또는) 화학식 11로 나타내는 구조 단위를 50몰% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 공중합 또는 블렌드에 이용되는 구조 단위의 종류 및 양은 최종 가열 처리에 의해 얻어지는 폴리이미드계 폴리머의 내열성을 손상시키지 않는 범위에서 선택하는 것이 바람직하다.

본 발명의 상기 화학식 8 내지 화학식 11로 나타내는 (a) 성분 폴리머는, 디아민의 일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환하거나, 또는 산 이무수물을 모노카르복실산, 산 무수물, 모노산 클로라이드 화합물, 모노 할성 에스테르 화합물인 말단 밀봉제로 치환하고, 공지의 방법을 이용해서 합성된다. 예를 들면, 저온 중에서 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물 (일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)을 반응시키는 방법, 저온 중에서 테트라카르복실산 이무수물(일부를 산 무수물 또는 모노산 클로라이드 화합물 또는 모노 할성 에스테르 화합물인 말단 밀봉제로 치환)과 디아민 화합물을 반응시키는 방법, 테트라카르복실산 이무수물과 알코올에 의해 디에스테르를 얻고, 그 후 디아민(일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)과 축합제의 존재하에서 반응시키는 방법, 테트라카르복실산 이무수물과 알코올에 의해 디에스테르를 얻고, 그 후 나머지의 디카르복실산을 산 클로라이드화하고, 디아민(일부를 모노아민인 말단 밀봉제로 치환)과 반응시키는 방법 등의 방법을 이용해서 합성할 수 있다.

또, 폴리머 중에 도입된 본 발명에 사용하는 말단 밀봉제는 이하의 방법으로 용이하게 검출할 수 있다. 예를 들면, 말단 밀봉제가 도입된 폴리머를 산성 용액에 용해시키고, 폴리머의 구성 단위인 아민 성분과 산 무수성분으로 분해하여, 이것을 가스 크로마토그래피(GC) 또는 NMR로 측정함으로써, 본 발명에 사용하는 말단 밀봉제를 용이하게 검출할 수 있다. 이것과는 달리, 말단 밀봉제가 도입된 폴리머 성분을 직접 열 분해 가스 크로마토그래피(PGC) 또는 적외 스펙트럼 및 C13 NMR스펙트럼으로 측정함으로써도 용이하게 검출 가능하다.

본 발명의 (a) 성분의 폴리머는, 상기 화학식 3, 화학식 8 내지 화학식 11로 나타내는 구조 단위를 주성분으로 하고 있고, 이들 중, 바람직하게는, 상기 화학식 3으로 나타내는 구조 단위를 주성분으로 하고 있는 것이다. 또, 특히 바람직하게는, 화학식 3으로 나타내는 구조 단위를 포함하고, 또한 화학식 8 내지 화학식 11로 나타내는 구조 단위에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 구조 단위를 주성분으로 하는 것이다.

이 경우, 화학식 3으로 나타내는 구조 단위와, 화학식 8 내지 화학식 11로 나타내는 구조 단위는 공중합체 또는 블렌드체여도 좋다. 그 때, 화학식 3으로 나타내는 단위를 1몰% 이상 포함하는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 5몰% 이상이다.

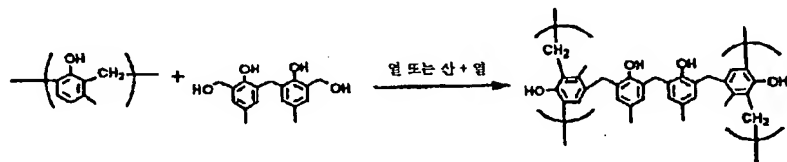
본 발명에서 사용되는 화학식 1로 나타내는 기를 포함하는 열가교성 화합물 (b1)로서는, 예를 들면, 상기 유기기를 1개 갖는 것으로서 ML-26X, ML-24X, ML-236TMP, 4-메틸올3M6C, ML-MC, ML-T8C(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 등, 2개 갖는 것으로서 DM-B125X-F, 46DMOC, 46DMOIPP, 46DMOEP(상품명, 아사히 유기재 공업(주)제), DML-MBPC, DML-MBOC, DML-OCHP, DML-PC, DML-PCHP, DML-PTBP, DML-34X, DML-EP, DML-POP, DML-OC, 디메틸올-비스-C, 디메틸올-비스OC-P, DML-비스OC-Z, DML-비스OCCHP-Z, DML-PFP, DML-PSBP, DML-MB25, DML-M트리스PC, DML-비스25X-34XL, DML-비스25X-PCHP(상품명, 혼수 화학 공업(주)제), 니카렉MX-290(상품명, (주)산와 케미컬제), 2,6-디메톡시메틸-4-t-부틸페놀, 2,6-디메톡시메틸-p-크레졸, 2,6-디아세톡시메틸-p-크레졸 등, 3개 갖는 것으로서 트리ML-P, 트리ML-35XL, 트리ML-트리스OC-HAP(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 등, 4개 갖는 것으로서 TM-B1P-A(상품명, 아사히 유기재 공업(주)제), TML-BP, TML-HQ, TML-pp-BPF, TML-BPA, TMOM-BP(상품명, 혼수 화학 공업(주)제), 니카렉MX-280, 니카렉MX-270(상품명, (주)산와 케미컬제) 등, 6개 갖는 것으로서 HML-TPPHBA, HML-TPHAP(상품명, 혼수 화학 공업(주)제)를 들 수 있다.

이들 중, 본 발명에서는 화학식 1로 나타내는 기를 적어도 2개 포함하는 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 2개 갖는 것으로서 46DMOC, 46DMOEP(상품명, 아사히 유기재 공업(주)제), DML-MBPC, DML-MBOC, DML-OCHP, DML-PC, DML-PCHP, DML-PTBP, DML-34X, DML-EP, DML-POP, 디메틸올-비스OC-P, DML-PFP, DML-PSBP, DML-M트리스PC(상품명, 혼수 화학 공업(주)제), 니카렉MX-290(상품명, (주)산와 케미컬제), 2,6-디메톡시메틸-4-t-부틸페놀, 2,6-디메톡시메틸-p-크레졸, 2,6-디아세톡시메틸-p-크레졸 등, 3개 갖는 것으로서 트리ML-P, 트리ML-35XL(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 등, 4개 갖는 것으로서 TM-B1P-A(상품명, 아사히 유기재 공업(주)제), TML-BP, TML-HQ, TML-pp-BPF, TML-BPA, TMOM-BP(상품명, 혼수 화학 공업(주)제), 니카렉MX-280, 니카렉MX-270(상품명, (주)산와 케미컬제) 등, 6개 갖는 것으로서 HML-TPPHBA, HML-TPHAP(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 등을 들 수 있다. 또, 더욱 바람직하게는 상기 화학식 2로 나타내는 기를 갖는 화합물인 니카렉MX-280, 니카렉MX-270(상품명, (주)산와 케미컬제) 등을 들 수 있다.

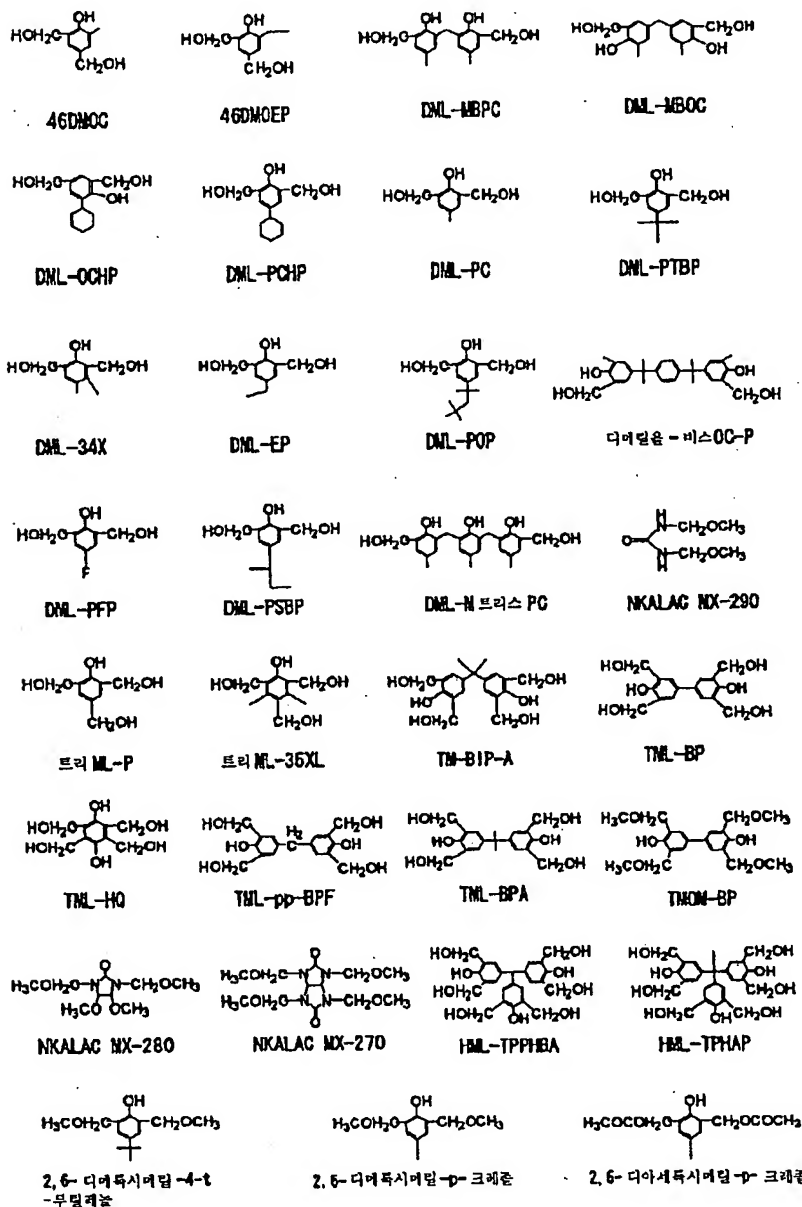
이들 열가교 화합물을 첨가함으로써 얻어지는 수지 조성물은 노광 전에는 알칼리 현상액에 거의 용해되지 않고, 노광하면 용이하게 알칼리 현상액에 용해되기 때문에, 현상에 의한 막 줄어듬이 적으면서도 단시간

특히 열가교 화합물이 화학식 2로 나타내는 기를 포함하는 화합물인 경우, 방향족의 열가교 화합물과 비교해서, 노광 파장의 빛에 대해서 흡수가 극히 작고, 그 때문에, 노광하면 감광제의 감광효율이 오르고, 용이하게 알칼리 현상액에 용해되게 되어, 단시간으로 현상을 할 수 있다. 또, 지방족계에 비교해서 지환식계이기 때문에 내열성이 뛰어나다.

이들 가교성 화합물은 이하와 같이 벤젠 환에 직접 부가하는 반응기구에 의해 가교한다.



하기에 본 발명에서 사용하는 데 특히 바람직한 대표적인 열가교성 화합물의 구조를 나타냈다.



이러한 열가교성 화합물의 첨가량으로서는 폴리머 100중량부에 대해서, 바람직하게는 0.5 내지 50중량부이

본 발명에 첨가되는 (c) 에스테르화한 퀴논디아지드 화합물로서는 페놀성 수산기를 갖는 화합물에 나프토크논디아지드의 술폰산이 에스테르로 결합한 화합물이 바람직하다. 여기서 이용되는 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서는, 비스-Z, 비스P-EZ, TekP-4HBPA, 트리SP-HAP, 트리SP-PA, 비스OCHP-Z, 비스P-MZ, 비스P-PZ, 비스P-IPZ, 비스OCP-IPZ, 비스P-CP, 비스RS-2P, 비스RS-3P, 비스P-OCHP, 메탈렌트리스-FR-CR, 비스RS-26X, DML-MBPC, DML-MBOC, DML-OCHP, DML-PCHP, DML-PC, DML-PTBP, DML-34X, DML-EP, DML-POP, 디메틸올-비스OC-P, DML-PFP, DML-PSBP, DML-M트리스PC, 트리ML-P, 트리ML-35XL, TML-BP, TML-HQ, TML-pp-BPF, TML-BPA, TMOM-BP, HML-TPPHBA, HML-TPHAP(상품명, 혼수 화학 공업(주)제), BIR-OC, BIP-PC, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-PCHP, BIP-BIOC-F, 4PC, BIR-BIPC-F, TEP-BIP-A, 46DMOC, 46DMOEP, TM-BIP-A(상품명, 아사히 유기재 공업(주)제), 2,6-디메톡시메틸-4-t-부틸페놀, 2,6-디메톡시메틸-p-크레졸, 2,6-디아세톡시메틸-p-크레졸, 나프톨, 테트라히드로록시벤조페논, 갈산 메틸에스테르, 비스페놀 A, 메틸렌비스페놀, 비스P-AP(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 등의 화합물에 4-나프토크논디아지드술폰산 또는 5-나프토크논디아지드술폰산을 에스테르 결합으로 도입한 것을 바람직한 것으로서 예시할 수 있지만, 이것 이외의 화합물을 사용할 수도 있다.

또, 본 발명에서 이용하는 나프토크논디아지드 화합물의 분자량이 1000보다 커지면, 그 후의 열처리에 있어서 나프토크논디아지드 화합물이 충분히 열분해하지 않기 때문에, 얻어지는 막의 내열성 저하, 기계적 특성 저하, 접착성 저하 등의 문제가 생길 가능성이 있다. 이러한 관점에서 보면, 바람직한 나프토크논디아지드 화합물의 분자량은 1000 이하이고, 보다 바람직하게는 800 이하이다. 또 마찬가지로 바람직한 분자량의 하한은 300 이상, 보다 바람직하게는 350 이상이다. 이러한 나프토크논디아지드 화합물의 첨가량으로서는, 폴리머 100중량부에 대해서, 바람직하게는 1 내지 50중량부이다.

본 발명에 있어서는, 4-나프토크논디아지드술폰에스테르 화합물, 5-나프토크논디아지드술폰에스테르 화합물 중 어느 것이라도 바람직하게 사용할 수 있지만, 노광하는 파장에 따라 4-나프토크논디아지드술폰, 에스테르 화합물, 5-나프토크논디아지드술폰에스테르 화합물을 선택하는 것이 바람직하다. 또, 동일 분자 중에 4-나프토크논디아지드술폰기, 5-나프토크논디아지드술폰기를 병용한, 나프토크논디아지드술폰에스테르 화합물을 얻을 수도 있고, 4-나프토크논디아지드술폰에스테르 화합물과 5-나프토크논디아지드술폰에스테르 화합물을 혼합해서 사용할 수도 있다.

본 발명의 나프토크논디아지드 화합물은, 페놀성 수산기를 갖는 화합물과, 퀴논디아지드술폰산 화합물의 에스테르화 반응에 의해 합성하는 것이 가능하고, 공지의 방법에 의해 합성할 수 있다.

이러한 나프토크논디아지드를 사용함으로써 해상도, 감도, 잔막률이 향상한다.

또, 필요에 따라 상기 감광성 내열성 전구체 조성물의 감도를 향상시킬 목적으로, 페놀성 수산기를 갖는 화합물을 첨가할 수 있다.

이 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 비스-Z, 비스OC-Z, 비스OPP-Z, 비스P-CP, 비스26X-Z, 비스OTBP-Z, 비스OCHP-Z, 비스OCR-CP, 비스P-MZ, 비스P-EZ, 비스26X-CP, 비스P-PZ, 비스P-IPZ, 비스CR-IPZ, 비스OCP-IPZ, 비스OPP-CP, 비스26X-IPZ, 비스OTBP-CP, TekP-4HBPA(테트라키스P-DO-BPA), 트리SP-HAP, 트리SP-PA, 비스OPP-Z, 비스RS-2P, 비스PG-26X, 비스RS-3P, 비스OC-OCHP, 비스PC-OCHP, 비스25X-OCHP, 비스26X-OCHP, 비스OCHP-OC, 비스236T-OCHP, 메틸렌트리스-FR-CR, 비스RS-26X, 비스RS-OCHP(상품명, 혼수 화학 공업(주)제), BIR-OC, BIP-PC, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-PCHP, BIP-BIOC-F, 4PC, BIR-BIPC-F, TEP-BIP-A(상품명, 아사히 유기재 공업(주)제)를 들 수 있다.

이들 중, 본 발명의 바람직한 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 비스-Z, 비스P-EZ, TekP-4HBPA, 트리SP-HAP, 트리SP-PA, 비스OCHP-Z, 비스P-MZ, 비스P-PZ, 비스P-IPZ, 비스OCP-IPZ, 비스P-CP, 비스RS-2P, 비스RS-3P, 비스P-OCHP, 메탈렌트리스-FR-CR, 비스RS-26X, BIP-PC, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-BIPC-F 등을 들 수 있다. 이들 중, 특히 바람직한 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 비스-Z, TekP-4HBPA, 트리SP-HAP, 트리SP-PA, 비스RS-2P, 비스RS-3P, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-BIPC-F이다. 이 페놀성 수산기를 갖는 화합물을 첨가함으로써, 얻어지는 수지 조성물은, 노광 전에는 알칼리 현상액에 거의 용해되지 않고, 노광하면 용이하게 알칼리 현상액에 용해되기 때문에, 현상에 의한 막 줄어듬이 적으면서도 단시간으로 현상이 용이해진다.

이러한 페놀성 수산기를 갖는 화합물의 첨가량으로서는, 폴리머 100중량부에 대해서, 바람직하게는 1 내지 50중량부이고, 더욱 바람직하게는 3 내지 40중량부의 범위이다. 또한, 필요에 따라 상기 감광성 내열성 전구체 조성물과 기판의 칠할 수 있는 성질을 향상시킬 목적으로 계면활성제, 락트산 에틸이나 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, 에탄올 등의 알코올류, 시클로헥세논, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류를 혼합해도 좋다. 또, 이산화 규소, 이산화 티탄 등의 무기 입자, 또는 폴리이미드의 분말 등을 첨가할 수도 있다.

또, 실리콘 웨이퍼 등의 기초 기판과의 접착성을 높이기 위해서, 실란 커플링제, 티탄킬레이트제 등을 감광성 내열성 수지 전구체 조성물의 니스에 0.5 내지 10중량% 첨가하거나, 기초 기판을 이러한 약액으로 전처리하거나 할 수도 있다.

니스에 첨가할 경우, 메틸메타크릴옥시디메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란 등의 실란 커플링제, 티탄킬레이트제, 알루미닐레이트제를 니스 중의 폴리머에 대해서 0.5 내지 10중량% 첨가한다.

기판을 처리할 경우, 상기에서 기술한 커플링제를 이소프로판올, 에탄올, 메탄올, 물, 테트라히드로푸란, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 락트산 에틸, 아디프산 디에틸 등의 용매에 0.5 내지 20중량% 용해시킨 용액을 스핀 코트, 침지, 스프레이 도포, 증기 처리 등으로 표면 처리를 한다. 경우에 따라서는, 그 후 50℃ 내지 300℃의 온도를 가함으로써, 기판과 상기 커플링제의 반응을 진행시킨다.

그렇지만 상기 감광성 내열성 전구체 조성물은 알칼리 수용액에 대한 (a) 성분의 용해를 저해하는 효과가 있는 화합물로서, 오늄염, 디알릴 화합물 또는 테트라알킬암모늄염 등은 포함해서는 안된다. 이것들을 포

막이 열화하여, 얻어지는 막의 내열성 저하, 기계특성 저하, 접착성 저하 등의 문제가 생길 가능성이 있다.

다음에, 본 발명의 감광성 내열성 전구체 조성물을 이용해서 내열성 수지 패턴을 형성하는 방법에 대해서 설명한다.

감광성 내열성 전구체 조성물을 기판 위에 도포한다. 기판으로서는 실리콘 웨이퍼, 세라믹스류, 갈륨 비소 등이 이용되지만, 이것들로 한정되지 않는다. 도포방법으로서는 스피너를 이용한 회전 도포, 스프레이 도포, 롤 코팅 등의 방법이 있다. 또, 도포 막 두께는 도포 수법, 조성물의 고형분 농도, 점도 등에 따라 다르지만 통상 건조 후의 막 두께가, 0.1 내지 150 $\mu$ m가 되도록 도포된다.

다음에 감광성 내열성 전구체 조성물을 도포한 기판을 건조시켜, 감광성 내열성 전구체 조성물 피막을 얻는다. 건조는 오븐, 핫 플레이트, 적외선 등을 사용하고, 50℃ 내지 150℃의 범위에서 1분 내지 수 시간 행하는 것이 바람직하다.

그 다음에, 이 감광성 내열성 전구체 조성물 피막 위에 소망의 패턴을 갖는 마스크를 통해 화학선을 조사하여 노광한다. 노광에 이용되는 화학선으로서는 자외선, 가시광선, 전자선, X선 등이 있지만, 본 발명에서는 수은등의 i선(365nm), h선(405nm), g선(436nm)을 이용하는 것이 바람직하다.

내열성 수지의 패턴을 형성하기 위해서는, 노광 후 현상액을 이용해서 노광부를 제거함으로써 달성된다. 현상액으로서는 테트라메틸암모늄의 수용액, 디에탄올아민, 디에틸아미노에탄올, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 트리에틸아민, 디에틸아민, 메틸아민, 디메틸아민, 아세트산 디메틸아미노에틸, 디메틸아미노에탄올, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 시클로헥실아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등의 알칼리성을 나타내는 화합물의 수용액이 바람직하다. 또 경우에 따라서는, 이들 알칼리 수용액에 N-에틸-2-피롤리돈, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰시드,  $\gamma$ -부티로락톤, 디메틸아크릴아미드 등의 극성 용매, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류, 락트산 에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등을 단독 또는 몇 종을 조합한 것을 첨가해도 좋다. 현상 후에는 물로 행균 처리를 한다. 여기에서도 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올류, 락트산 에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류 등을 물에 첨가해서 행균 처리를 해도 좋다.

현상 후, 200℃ 내지 500℃의 온도를 가해서 내열성 수지 피막으로 변환시킨다. 이 가열 처리는 온도를 선택하여, 단계적으로 승온시키거나, 어떤 온도범위를 선택해서 연속적으로 승온시키면서 5분 내지 5시간 실시한다. 일례로서는, 130℃, 200℃, 350℃에서 각 30분씩 열처리한다. 또는 실온에서 400℃까지 2시간에 걸쳐서 적선적으로 승온시키는 등의 방법을 들 수 있다.

본 발명에 의한 감광성 내열성 전구체 조성물에 의해 형성한 내열성 수지 피막은, 반도체의 패시베이션 막, 반도체 소자의 보호막, 고밀도 실장용 다층 배선의 중간 절연막 등의 용도로 이용된다.

또 본 발명의 조성물을 이용해서 표시장치에 형성되는 절연층은, 기판 위에 형성된 제1전극과, 상기 제1전극에 대항해서 설치된 제2전극을 포함하는 표시장치에 관한 것으로, 구체적으로는 예를 들면, LCD, ECD, ELD, 유기 전계 발광소자를 채용한 표시장치(유기 전계 발광장치) 등이 해당한다. 유기 전계 발광장치란, 기판 위에 형성된 제1전극과, 제1전극 위에 형성된 적어도 유기 화합물로 이루어지는 발광층을 포함하는 박막층과, 박막층 위에 형성된 제2전극을 포함하는 유기 전계 발광소자로 이루어지는 표시장치이다.

#### 실시예

이하 실시예 및 기술을 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 한정되는 것이 아니다. 또한, 실시예 중의 감광성 내열성 수지 전구체 조성물의 평가는 이하의 방법으로 했다.

#### 감광성 폴리이미드 전구체 막의 제작

6인치 실리콘 웨이퍼 위에, 감광성 내열성 수지 전구체 조성물(이하 니스라고 함)을 프리베이크 후의 막 두께가 7 $\mu$ m가 되도록 도포하고, 이어서 핫 플레이트(도교 일렉트론(주)제 Mark-7)를 이용하여, 120℃에서 3분 프리베이크함으로써, 감광성 폴리이미드 전구체 막을 얻었다.

#### 막 두께의 측정방법

다이넛론 스크린 제조(주)제 램더에이스STM-602를 사용하여, 굴절율 1.64로 측정했다.

#### 노광

노광기(GCA사제 i선 스테퍼 OSW-8000)에 패턴이 잘려진 레티클을 세트하고, 노광시간을 변화시켜서(365nm의 강도) i선 노광을 했다.

#### 현상

도교 일렉트론(주)제 Mark-7의 현상장치를 이용하여, 50회전으로 수산화 테트라메틸암모늄의 2.38% 수용액을 10초간 분무했다. 그 후, 0회전으로 60초간 정지하고, 400회전으로 물로 행균 처리, 3000회전으로 10초 휘둘러 건조시켰다.

#### 잔막물의 산출

잔막물은 이하의 식에 따라 산출했다.

잔막률(%) = 현상 후의 막 두께 ÷ 프리베이크 후의 막 두께 × 100

#### 감도의 산출

노광, 현상 후, 50 $\mu$ m의 라인·앤드·스페이스 패턴(1L/1S)을 1대1의 폭으로 형성하는 최적 노광 시간에 있어서의 최소의 패턴 치수를 해상도로 했다.

#### 해상도의 산출

노광, 현상 후, 50 $\mu$ m의 라인·앤드·스페이스 패턴(1L/1S)을 1대1의 폭으로 형성하는 최적 노광 시간에 있어서의 최소의 패턴 치수를 해상도로 했다.

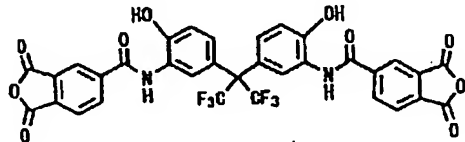
#### 수축률의 산출

제작된 감광성 폴리이미드 전구체 막을, 고요 린드버그(주)제 이너트 오븐INH-21C0를 이용하여, 질소 기류 하(산소 농도 20ppm 이하), 140℃에서 30분, 그 후 350℃까지 1시간으로 승온시켜서 350℃에서 1시간 열처리를 하여, 큐어막을 제작했다. 수축률은 이하의 식에 따라 산출했다.

$$\text{수축률(\%)} = (\text{프리베이크 후의 막 두께} - \text{큐어 후의 막 두께}) \div \text{프리베이크 후의 막 두께} \times 100$$

#### 합성에 1 히드록실기 포함 산 무수물 (a)의 합성

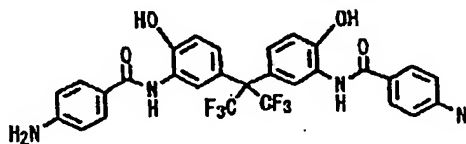
건조 질소 기류하, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐) 헥사플루오로프로판(BAHF) 18.3g(0.05몰)과 알릴글리시딜에테르 34.2g(0.3몰)을 감마부티로락톤(GBL) 100g에 용해시켜, -15℃로 냉각시켰다. 여기에 GBL 50g에 용해시킨 무수 트리멜리트산 클로라이드 22.1g(0.11몰)을 반응액의 온도가 0℃를 초과하지 않도록 적하했다. 적하 종료 후, 0℃에서 4시간 반응시켰다. 이 용액을 회전 증발기에서 농축하고, 톨루엔 1L에 투입해서 산 무수물(a)을 얻었다.



#### 합성에 2 히드록실기 포함 디아민 화합물 (b)의 합성

BAHF 18.3g(0.05몰)을 아세톤 100mL, 프로필렌옥사이드 17.4g(0.3몰)에 용해시켜, -15℃로 냉각시켰다. 여기에 4-니트로벤조일클로라이드 20.4g(0.11몰)을 아세톤 100mL에 용해시킨 용액을 적하했다. 적하 종료 후, -15℃에서 4시간 반응시키고, 그 후 실온으로 되돌렸다. 석출한 백색 고체를 여별하고, 50℃에서 진공 건조시켰다.

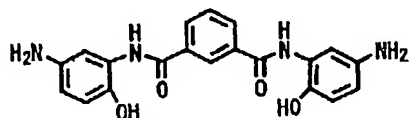
고체 30g을 300mL의 스테인레스 오토클레이브에 넣고, 메틸셀로솔브 250mL에 분산시켜, 5% 팔라듐-탄소를 2g 첨가했다. 여기에 수소를 풍선으로 도입하고, 환원반응을 실온에서 행했다. 약 2시간 후, 풍선이 더 이상 오그라들지 않는 것을 확인하고 반응을 종료시켰다. 반응 종료 후, 여과해서 촉매인 팔라듐 화합물을 제거하고, 회전 증발기에서 농축하여, 디아민 화합물 (b)를 얻었다. 얻어진 고체를 그대로 반응에 사용했다.



#### 합성에 3 히드록실기 포함 디아민 화합물 (c)의 합성

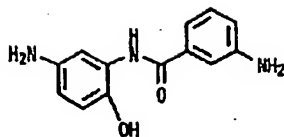
2-아미노-4-니트로페놀 15.4g(0.1몰)을 아세톤 50mL, 프로필렌옥사이드 30g(0.34몰)에 용해시켜, -15℃로 냉각시켰다. 여기에 이소프탈산 클로라이드 11.2g(0.055몰)을 아세톤 60mL에 용해시킨 용액을 서서히 적하했다. 적하 종료 후, -15℃에서 4시간 반응시켰다. 그 후, 실온으로 되돌려서 생성되어 있는 침전을 여과로 모았다.

이 침전을 GBL 200mL에 용해시키고, 5% 팔라듐-탄소 3g을 첨가하여, 격렬하게 교반했다. 여기에 수소 가스를 넣은 풍선을 부착하고, 실온에서 수소 가스 풍선이 더 이상 오그라들지 않는 상태가 될 때까지 교반을 계속하고, 다시 2시간 수소 가스 풍선을 부착한 상태로 교반했다. 교반 종료 후, 여과로 팔라듐 화합물을 제거하고, 용액을 회전 증발기에서 반량이 될 때까지 농축시켰다. 여기에 에탄올을 첨가하고, 재결정을 행하여, 목적하는 화합물의 결정을 얻었다.



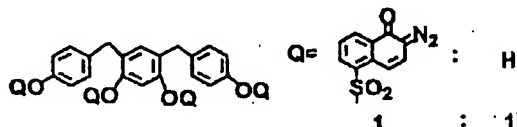
#### 합성에 4 히드록실기 포함 디아민 화합물 (d)의 합성

2-아미노-4-니트로페놀 15.4g(0.1몰)을 아세톤 100mL, 프로필렌옥사이드 17.4g(0.3몰)에 용해시켜, -15℃로 냉각시켰다. 여기에 4-니트로벤조일클로라이드 20.4g(0.11몰)을 아세톤 100mL에 용해시킨 용액을 서서히 적하했다. 적하 종료 후, -15℃에서 4시간 반응시켰다. 그 후, 실온으로 되돌려서 생성되어 있는 침전을 여과로 모았다. 이 후, 합성에 2와 같이 해서 목적하는 화합물의 결정을 얻었다.



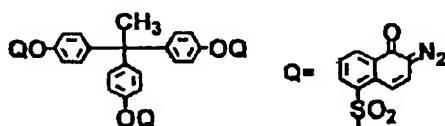
#### 합성에 5 퀴논디아지드 화합물 (1)의 합성

건조 질소 기류하, 비스PS-2P(상품명, 혼슈 화학 공업(주)제) 16.10g(0.05몰)과 5-나프토퀴논디아지드술포닐산 클로라이드 26.86g(0.1몰)을 1,4-디옥산 450g에 용해시키고, 실온으로 했다. 여기에, 1,4-디옥산 50g과 혼합시킨 트리에틸아민 10.12g을 계내가 35℃ 이상이 되지 않도록 적하했다. 적하 후 30℃에서 2시간 교반했다. 트리에틸아민염을 여과하고, 여과액을 물에 투입시켰다. 그 후, 석출한 침전을 여과로 모았다. 이 침전을 진공 건조기로 건조시켜, 퀴논디아지드 화합물 (1)을 얻었다.



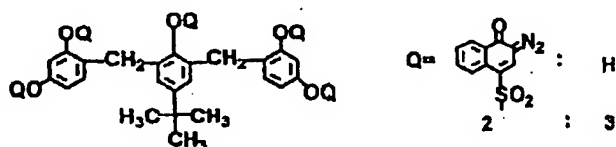
#### 합성에 6 퀴논디아지드 화합물 (2)의 합성

건조 질소 기류하, 트리스P-HAP(상품명, 혼슈 화학 공업(주)제), 15.31g(0.05몰)과 5-나프토퀴논디아지드술포닐산 클로라이드 40.28g(0.15몰)을 1,4-디옥산 450g에 용해시키고, 실온으로 했다. 여기에, 1,4-디옥산 50g과 혼합시킨 트리에틸아민 15.18g을 이용하여, 합성에 5와 같이 해서 퀴논디아지드 화합물 (2)를 얻었다.



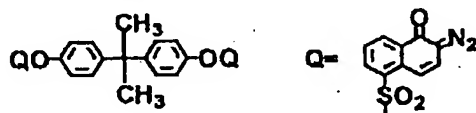
#### 합성에 7 퀴논디아지드 화합물 (3)의 합성

건조 질소 기류하, BIR-PTBP(상품명, 아사히 유기재 공업(주)제) 19.72g(0.05몰)과 4-나프토퀴논디아지드술포닐산 클로라이드 26.86g(0.1몰)을 1,4-디옥산 450g에 용해시키고, 실온으로 했다. 여기에, 1,4-디옥산 50g과 혼합시킨 트리에틸아민 10.12g을 이용하여, 합성에 5와 같이 해서 퀴논디아지드 화합물 (3)을 얻었다.



#### 합성에 8 퀴논디아지드 화합물 (4)의 합성

건조 질소 기류하, 비스페놀 A 11.41g(0.05몰)과 5-나프토퀴논디아지드술포닐산 클로라이드 26.86g(0.1몰)을 1,4-디옥산 450g에 용해시키고, 실온으로 했다. 여기에, 1,4-디옥산 50g과 혼합시킨 트리에틸아민 10.12g을 이용하여, 합성에 5와 같이 해서 퀴논디아지드 화합물 (4)를 얻었다.



#### 합성에 9 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물의 디에틸에스테르디클로라이드 용액 (a)의 합성

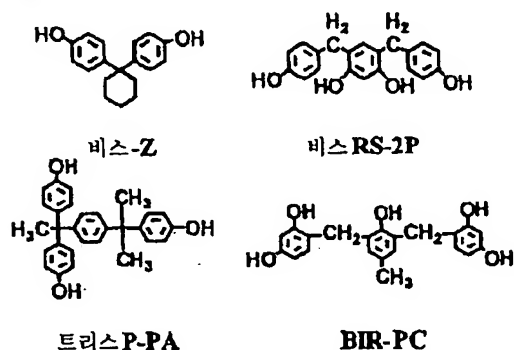
건조 질소 기류하, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물 35.54g(0.08몰), 에틸알코올 36.9g(0.8몰)을 95℃에서 6시간 교반 반응시켰다. 잉여 에탄올을 감압하, 증류 제거하여, 피로멜리트산 디에틸에스테르를 얻었다. 이어서 염화 티오닐 95.17g(0.8몰), 테트라히드로푸란(THF) 70g을 사입하고 40℃에서 3시간 반응시켰다. 계속해서, N-메틸피롤리돈 331g을 첨가하고, 감압에 의해, 잉여 염화 티오닐 및 THF를 제거하여, 피로멜리트산 디에틸에스테르디클로라이드 용액 (a) 376.86g(0.08몰)을 얻었다.

#### 합성에 10 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 디에틸에스테르디클로라이드 용액 (b)의 합성

건조 질소 기류하, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물 25.78g(0.08몰), 에탄올 36.90g(0.8몰)을 95℃에서 6시간 교반 반응시켰다. 잉여 에탄올을 감압하, 증류 제거해서, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 디에틸에스테르를 얻었다. 이어서 염화 티오닐을 95.17g(0.8몰), 테트라히드로푸란(THF) 70g을

사입하고 40°C에서 2시간 교반시켰다. 여기에 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 디에틸에스테르디클로라이드 용액 (b) 233.15g(0.08몰)을 얻었다.

각 실시예, 비교예에 사용한 페놀성 수산기를 갖는 화합물을 하기에 나타냈다.



#### 실시예 1

건조 질소 기류하, 4,4'-디아미노페닐에테르 5.01g(0.025몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 1.24g(0.005몰)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 50g에 용해시켰다. 여기에 합성에 1에서 얻어진 히드록시기 포함 산 무수물 (a) 21.4g(0.03몰)을 NMP 14g과 함께 첨가해서, 20°C에서 1시간 반응시키고, 이어서 50°C에서 4시간 반응시켰다. 그 후, N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈 7.14g(0.06몰)을 NMP 5g으로 희석한 용액을 10분에 걸쳐서 적하했다. 적하 후, 50°C에서 3시간 교반했다.

얻어진 용액 40g에 합성에 5에서 얻어진 퀴논디아지드 화합물 (1) 2g, 열가교성 화합물 니카텍MX-270(상품명, (주)산와 케미컬제) 1.2g을 첨가해서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 A를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 실시예 2

건조 질소 기류하, 합성에 2에서 얻어진 히드록시기 포함 디아민 (b) 15.1g(0.025몰)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 50g에 용해시켰다. 여기에 합성에 1에서 얻어진 히드록시기 포함 산 무수물 (a) 17.5g(0.025몰)을 피리딘 30g과 함께 첨가해서, 60°C에서 6시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 용액을 물 2ℓ에 투입하고, 폴리머 고체의 침전을 여과로 모았다. 폴리머 고체를 80°C의 진공 건조기로 20시간 건조시켰다.

이렇게 해서 얻은 폴리머의 고체 10g을 칭량하여, 합성에 6에서 얻어진 퀴논디아지드 화합물 (2) 2g, 열가교성 화합물 DML-MBPC(상품명, 혼슈 화학 공업(주)제) 2g, 비스-Z(상품명, 혼슈 화학 공업(주)제) 1.5g, 비닐트리메톡시실란 1g을 GBL 30g에 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 B를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 실시예 3

건조 질소 기류하, 합성에 3에서 얻어진 히드록시기 포함 디아민 화합물 (c) 17g(0.045몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 1.24g(0.005몰)을 NMP 50g에 용해시켰다. 여기에 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 무수물 12.4g(0.04몰)을 NMP 21g과 함께 첨가해서, 20°C에서 1시간 반응시키고, 이어서 50°C에서 2시간 반응시켰다. 여기에 무수 말레인산 0.98g(0.01몰)을 첨가하여, 50°C에서 2시간 교반 후, N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈 14.7g(0.1몰)을 NMP 5g으로 희석한 용액을 10분에 걸쳐서 적하했다. 적하 후, 50°C에서 3시간 교반했다.

얻어진 용액 30g에 합성에 7에서 얻어진 퀴논디아지드 화합물 (3) 1.6g, 열가교성 화합물 TML-HQ(상품명, 혼슈 화학 공업(주)제) 1g을 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 C를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 실시예 4

건조 질소 기류하, 합성에 4에서 얻어진 히드록시기 포함 디아민 화합물 (d) 6.08g(0.025몰)과 4,4'-디아미노디페닐에테르 4.51g(0.0225몰)과 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 0.62g(0.0025몰)을 NMP 70g에 용해시켰다. 히드록시기 포함 산 무수물 24.99g(0.035몰), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 4.41g(0.015몰)을 실온에서 NMP 25g과 함께 첨가하고, 그대로 실온에서 1시간, 그 후 50°C에서 2시간 교반했다. 이어서, 글리시딜메틸에테르 17.6g(0.2몰)을 NMP 10g으로 희석한 용액을 가하고, 70°C에서 6시간 교반했다.

이 폴리머 용액 40g에 합성에 8에서 얻어진 퀴논디아지드 화합물 (4) 2.5g, 열가교성 화합물 HML-TPHAP(상품명, 혼슈 화학 공업(주)제) 1.5g을 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 D를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 실시예 5



실시에 3에서 얻어진 폴리머 용액 30g에 실시예 1에서 이용한 퀴논디아지드 화합물 (1) 2.5g, 열가교성 화합물 디메틸올-비스OC-P(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 2g, 비스RS-2P(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 2g을 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 E를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 실시예 6

실시에 1에서 얻어진 폴리머 용액 40g에 실시예 2에서 이용한 퀴논디아지드 화합물 (2) 2g, 열가교성 화합물 DML-POP(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 2.5g, 트리스P-PA(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 2.5g을 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 F를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 실시예 7

실시에 4에서 얻어진 폴리머 용액 40g에 실시예 2에서 이용한 퀴논디아지드 화합물 (2) 2g, 열가교성 화합물 DML-M트리스PC(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 2g, BIR-PC(상품명, 아사히 유기재 공업(주)제) 2.5g을 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 G를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 실시예 8

실시에 4에서 얻어진 폴리머 용액 40g에 실시예 2에서 이용한 퀴논디아지드 화합물 (2) 2g, 열가교성 화합물 2,6-디아세톡시메틸-p-크레졸 1.5g, BIR-PC(상품명, 아사히 유기재 공업(주)제) 1.5g을 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 H를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 실시예 9

실시에 3에서 얻어진 용액 30g에 합성에 7에서 얻어진 퀴논디아지드 화합물 (3) 1.6g, 열가교성 화합물 ML-26X(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 2g을 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 I를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 실시예 10

건조 질소 기류하, 4,4'-디아미노디페닐에테르 10.89g(0.054몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 1.86g(0.007몰), 말단 밀봉제로서, 3-아미노페놀(도교 가세이 공업(주)제) 2.05g(0.019몰)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 20g에 용해시켰다. 여기에 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물 23.27g(0.075몰)을 NMP 15g과 함께 첨가해서, 20℃에서 1시간 반응시키고, 이어서 50℃에서 4시간 반응시켰다. 그 후, N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈 15.19g(0.127몰)을 NMP 4g으로 희석한 용액을 10분에 걸쳐서 적하했다. 적하 후, 50℃에서 3시간 교반했다. 계속해서 NMP 46.0g을 첨가하여, 폴리머 용액을 얻었다.

얻어진 폴리머 용액에 상기에 나타낸 나프토퀴논디아지드 화합물 (1) 7g, 열가교성 화합물로서 니카락MX-270(상품명, (주)산와 케미컬제) 3.5g, 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서 비스-Z(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 4g을 첨가해서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 J를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도에 대해서 평가했다.

#### 실시예 11

건조 질소 기류하, 3,4'-디아미노디페닐에테르 10.14g(0.051몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 1.86g(0.075몰), 말단 밀봉제로서, 4-아미노티오페놀(도교 가세이 공업(주)제) 4.26g(0.034몰), 피리딘 11.93g(0.151몰)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 50g에 용해시켰다. 여기에, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물의 디에탈에스테르디클로라이드 용액 (a) 358.03g(0.076몰)을, 계내가 10℃ 이상이 되지 않도록 적하했다. 적하 후, 실온에서 6시간 교반했다. 반응 종료 후, 용액을 물 2ℓ에 투입하고, 폴리머 고체의 침전을 여과로 모았다. 폴리머 고체를 80℃의 진공 건조기로 20시간 건조시켰다.

이렇게 해서 얻은 폴리머 고체 10g을 칭량하여, 상기에 나타낸 나프토퀴논디아지드 화합물 (2) 2.9g, 열가교성 화합물로서 니카락MX-280(상품명, (주)산와 케미컬제) 0.8g, 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서 비스RS-2P(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 1.3g, 비닐트리메톡시실란 0.3g을 감마부티로락톤 23g에 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 K를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도에 대해서 평가했다.

#### 실시예 12

건조 질소 기류하, 4,4'-디아미노디페닐술폰 3.97g(0.016몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 1.39g(0.0056몰), 피리딘 6.16g(0.078몰)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 50g에 용해시켜, 실온에서 2시간 반응시켰다. 여기에, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 디에탈에스테르디클로라이드 용액 (b) 113.66g(0.039몰)을, 계내가 10℃ 이상이 되지 않도록 적하했다. 적하 후, 실온에서 4시간 교반했다. 계속해서, 말단 밀봉제로서, 무수 말레산 2.72g(0.0278몰)을 첨가하고, 50℃에서 3시간 교반 반응시켰다. 반응 종료 후, 용액을 물 2ℓ에 투입하고, 폴리머 고체의 침전을 여과로 모았다. 폴리머 고체를 80℃의 진공 건조기로 20시간 건조시켰다.

이렇게 해서 얻어진 폴리머의 고체 10g에 합성에 2에서 얻어진 히드록실기 포함 디아민 (b) 0.42g, 트리스P-PA(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 1.0g을 NMP 22g에 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 L를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도에 대해서 평가했다.

#### 실시예 13

건조 질소 기류하, 합성에 2에서 얻어진 히드록실기 포함 디아민 (b) 2.13g(0.0035몰), 4,4'-디아미노디페닐에테르 10.18g(0.0505몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 1.86g(0.007몰), 말단 밀봉제로서 3-아미노페놀(도교 가세이 공업(주)제) 2.05g(0.019몰)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 50g에 용해시켰다. 여기에 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물 23.27g(0.0705몰)을 NMP 30g과 함께 첨가해서, 20℃에서 1시간 반응시키고, 이어서 50℃에서 4시간 반응시켰다. 그 후, N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈 15.19g(0.127몰)을 NMP 10g으로 희석한 용액을 10분에 걸쳐서 적하했다. 적하 후, 50℃에서 3시간 교반했다. 반응 종료 후, 용액을 물 2ℓ에 투입하고, 폴리머 고체의 침전을 여과로 모았다. 폴리머 고체를 80℃의 진공 건조기로 20시간 건조시켰다.

이렇게 해서 얻은 폴리머의 고체 10g을 칭량하여, 상기에 나타난 나프토퀴논디아지드 화합물 (1) 2g, 열가교성 화합물로서 니카렉MX-270(상품명, (주)산와 케미컬제) 2.0g, 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서 8IP-PC(상품명, 아사히 유기재 공업(주)제) 1.5g, 비닐트리메톡시실란 0.3g을 GBL 30g에 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 M을 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도에 대해서 평가했다.

#### 실시예 14

건조 질소 기류하, 합성에 2에서 얻어진 히드록실기 포함 디아민 (b) 29.58g(0.0486몰), 3,4'-디아미노디페닐에테르 1.09g(0.0054몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 1.86g(0.007몰), 말단 밀봉제로서, 3-아미노페놀(도교 가세이 공업(주)제) 2.05g(0.019몰)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 50g에 용해시켰다. 여기에 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물 23.27g(0.0705몰)을 NMP 30g과 함께 첨가해서, 20℃에서 1시간 반응시키고, 이어서 50℃에서 4시간 반응시켰다. 그 후, N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈 15.19g(0.127몰)을 NMP 10g으로 희석한 용액을 10분에 걸쳐서 적하했다. 적하 후, 50℃에서 3시간 교반했다. 반응 종료 후, 용액을 물 2ℓ에 투입하고, 폴리머 고체의 침전을 여과로 모았다. 폴리머 고체를 80℃의 진공 건조기로 20시간 건조시켰다.

이렇게 해서 얻은 폴리머의 고체 10g을 칭량하여, 상기에 나타난 나프토퀴논디아지드 화합물 (1) 2g, 열가교성 화합물로서 2,6-디메톡시메틸-4-*t*-부틸페놀(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 2.0g, 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서 트리스P-PA(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 1.5g, 비닐트리메톡시실란 0.3g을 GBL 30g에 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 N을 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도에 대해서 평가했다.

#### 실시예 15

실시예 2에서 얻어진 폴리머 고체 5g을 칭량하고, 실시예 11에서 얻어진 폴리머 고체 5g을 칭량하여, 상기에 나타난 나프토퀴논디아지드 화합물 (2) 2.9g, 열가교성 화합물로서 2,6-디아세톡시메틸-*p*-크레졸 2.0g, 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서 4PC(상품명, 아사히 유기재 공업(주)제) 3.5g, 비닐트리메톡시실란 0.3g을 감마부티로락톤 30g에 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 P를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도에 대해서 평가했다.

#### 실시예 16

건조 질소 기류하, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판 18.3g(0.05몰)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 50g, 글리시딜메탈에테르 26.4g(0.3몰)에 용해시키고, 용액의 온도를 -15℃까지 냉각시켰다. 여기에 디페닐에테르디카르복실산 디클로라이드 7.38g(0.025몰), 이소프탈산 디클로라이드 5.08g(0.025몰)을 GBL 25g에 용해시킨 용액을 내부의 온도가 0℃를 초과하지 않도록 적하했다. 적하 종료 후, 6시간, -15℃에서 교반을 계속했다.

반응 종료 후, 용액을 물 3ℓ에 투입해서 백색의 침전을 모았다. 이 침전을 여과로 모으고, 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공 건조기로 20시간 건조시켰다.

이렇게 해서 얻어진 폴리머 분체 10g에 퀴논디아지드 화합물 (2) 2.0g, 열가교성 화합물 TM-BIP-A(상품명, 아사히 유기재 공업(주)제) 1g을 NMP 30g에 용해시켜서 감광성 폴리벤족사졸 전구체 조성물의 니스 Q를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리벤족사졸 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 실시예 17

건조 질소 기류하, 합성에 2에서 얻어진 히드록실기 포함 디아민 (b) 15.1g(0.025몰)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 50g에 용해시켰다. 여기에 합성에 1에서 얻어진 히드록실기 포함 산 무수물 (a) 17.5g(0.025몰)을 피리딘 30g과 함께 첨가하여, 60℃에서 6시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 용액을 물 2ℓ에 투입하고, 폴리머 고체의 침전을 여과로 모았다. 폴리머 고체를 80℃의 진공 건조기로 20시간 건조시켰다.

이렇게 해서 얻은 폴리머의 고체 10g을 칭량하여, 합성에 6에서 얻어진 퀴논디아지드 화합물 (2) 2g, 열가교성 화합물 니카렉MX-280(상품명, (주)산와 케미컬제) 2g, 비스-Z(상품명, 혼수 화학 공업(주)제) 1.5g, 비닐트리메톡시실란 1g을 GBL 30g에 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 R을 얻었다. 얻

이전 니스층 이용에 관계없이, 절연층을 형성하는 데에 크게 기여한다. 또한, 높은 저항도, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 실시예 18

두께 1.1 $\mu\text{m}$ 의 우알칼리 유리 표면에 스퍼터링 증착법에 의해 두께 130nm의 ITO 투명 전극막이 형성된 유리 기판을 120 × 100mm의 크기로 절단했다. ITO 기판 위에 포토레지스트를 도포하고, 종상의 포토리소그래피법에 의한 노광·현상에 의해 패터닝했다. ITO의 불필요 부분을 에칭해서 제거한 후, 포토레지스트를 제거함으로써, ITO막을 스트라이프 형상으로 패터닝했다. 이 스트라이프상 제1전극은 100 $\mu\text{m}$  피치이다.

다음에, 실시예 1에서 얻어진 니스 A의 농도 조정을 NMP를 이용해서 행하고, 스핀 코팅법에 의해 제1전극을 형성한 기판 위에 도포하고, 핫 플레이트상에서 120℃에서 3분간 프리베이크했다. 이 막에 포토마스크를 통해 UV노광한 후, 2.38% TMAH 수용액으로 노광 부분만을 용해시킴으로써 현상하고, 순수로 행구었다. 얻어진 폴리이미드 전구체 패턴을 클린 오븐 중의 질소 분위기하에서 170℃에서 30분, 다시, 320℃에서 60분 가열해서 큐어하고, 절연층을 제1전극의 엣지를 덮도록 형성했다. 절연층의 두께는 약 1 $\mu\text{m}$ 였다.

다음에, 절연층을 형성한 기판을 이용해서 유기전계 발광장치를 제작했다. 발광층을 포함하는 박막층은 저항성 가열방식에 의한 진공 증착법에 의해 형성했다. 기판 유효 에어리어 전면에 증착해서 정공 수송층을 형성하고, 새도 마스크를 이용해서 발광층, 제2전극의 알루미늄을 형성했다.

얻어진 상기 기판을 증착기로부터 꺼내고, 기판과 밀봉용 유리판을 경화성 에폭시 수지를 이용해서 집합함으로써 밀봉했다. 이렇게 해서 ITO 스트라이프상 제1전극 위에 패터닝된 발광층이 형성되고, 제1전극과 직교하도록 스트라이프상 제2전극이 배치된 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 양호한 표시 특성을 얻을 수 있었다. 절연층의 경계 부분에서 박막층이나 제2전극이 얇아지거나 단 끊어짐을 일으키는 일도 없이 원활하게 성막되었으므로, 발광 영역내에서의 휘도 불균일은 인지되지 않고, 안정된 발광을 얻을 수 있었다. 또 단면은 순 테이퍼가 되어 있었다.

#### 실시예 19

실시예 2에서 얻어진 니스 B를 이용하고, 큐어 조건을 230℃에서 30분으로 한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 해서, 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 휘도 불균일도 인지되지 않고 양호한 표시 특성을 얻을 수 있었다.

#### 실시예 20

실시예 5에서 얻어진 니스 E를 이용하고, 큐어 조건을 230℃에서 30분으로 한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 해서, 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 휘도 불균일도 인지되지 않고 양호한 표시 특성을 얻을 수 있었다.

#### 실시예 21

실시예 8에서 얻어진 니스 H를 이용하고, 큐어 조건을 250℃에서 30분으로 한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 해서, 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 휘도 불균일도 인지되지 않고 양호한 표시 특성을 얻을 수 있었다.

#### 실시예 22

실시예 17에서 얻어진 니스 R을 이용하고, 큐어 조건을 230℃에서 30분으로 한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 해서, 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 휘도 불균일도 인지되지 않고 양호한 표시 특성을 얻을 수 있었다.

#### 실시예 23

실시예 10에서 얻어진 니스 J를 이용하고, 큐어 조건을 250℃에서 30분으로 한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 해서, 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 휘도 불균일도 인지되지 않고 양호한 표시 특성을 얻을 수 있었다.

#### 실시예 24

실시예 13에서 얻어진 니스 M를 이용하고, 큐어 조건을 230℃에서 60분으로 한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 해서, 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 휘도 불균일도 인지되지 않고 양호한 표시 특성을 얻을 수 있었다.

#### 실시예 25

큐어 조건을 오븐의 공기 분위기하에서 230℃에서 30분 가열, 절연층의 두께를 3 $\mu\text{m}$ 로 한 이외에는 실시예 18과 동일한 방법으로, 제1전극을 형성한 기판 위에 감광성 폴리이미드로 이루어지는 절연층을 형성했다. 체적 저항률은 적어도  $5 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ 인 것을 확인했다. 절연층의 경계 부분의 단면은, 순 테이퍼 형상이고, 테이퍼 각도는 약 45°였다. 또, 절연층의 적외 흡수 스펙트럼을 반사 배치로 측정한 바,  $1780 \text{cm}^{-1}$  부근,  $1377 \text{cm}^{-1}$  부근에 폴리이미드에 기인하는 이미드 구조의 흡수 피크가 검출되었다.

다음에, 절연층을 형성한 기판을 이용해서 유기 전계 발광장치를 제작했다. 절연층을 형성한 유리 기판 위에, 산소 플라스마 또는 UV조사처리를 했다. 그 후, 알코올에 용해시킨 정공 주입재료 또는 정공 수송 재료를, 기판 위에 스핀 코팅해서 제작했다. 오븐을 이용해서, 200℃에서 30분간 가열했다.

또한, 잉크젯법을 이용해서, 몰루엔에 용해시킨 유기 발광재료(적색, 청색, 녹색의 각 재료)를 각 개구부에 패턴 도포했다. 오븐을 이용해서, 80℃에서 30분간 가열했다.

최후에, 실시예 18과 동일한 방법으로 제2전극을 형성하고 밀봉했다.

미봉개에서 폭 80 $\mu$ m, 피치 100 $\mu$ m, 개수 810개의 110 스노드미스트형 제1전극 위에, 백광성 전극 형성층, 적색 발광층 및 청색 발광층이 형성되고, 제1전극과 직교하도록 폭 250 $\mu$ m, 피치 300 $\mu$ m의 스트라이프상 제2전극이 200개 배치된 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 빨강, 초록, 파랑 3개의 발광 영역이 1화소를 형성하므로, 본 발광장치는 300 $\mu$ m 피치로 272 × 200 화소를 가진다. 절연층이 제1전극을 노출시키는 부분만이 발광하므로, 하나의 발광 영역은 폭 70 $\mu$ m, 길이 250 $\mu$ m의 직사각형이다.

본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 양호한 표시 특성을 얻을 수 있었다. 제1전극의 엣지 부분이 절연층으로 덮여져 있기 때문에, 전계 집중에 의한 단락은 인지되지 않았다. 또, 단면이 순 테이퍼 형상인 것 때문에, 절연층의 경계 부분에서 박막층이나 제2전극이 얇아지거나 단 끊어짐을 일으키는 일도 없이 원활하게 성막되었으므로, 발광 영역내에서의 휘도 불균일은 인지되지 않고, 안정된 발광을 얻을 수 있었다. 또, 내구성 시험으로서, 85℃에서 250시간 유지한 후의 발광 특성을 평가한 바, 초기와 비교해서 발광 영역이 작아지지 않고서 양호한 발광을 나타냈다.

#### 실시에 26

스위칭 소자를 갖는 기판(TFT 기판)의 평탄화 막 위에, 평탄화 막 위에 있는 소스·드레인 전극에 접촉한, 원하는 패턴의 ITO 전극(화소)을 설치했다.

본 기판을 이용해서, 실시예 25와 같이 절연층, 정공 주입재료 또는 정공 수송재료, 발광재료, 제2전극을 형성하고 밀봉했다.

본 표시장치를 액티브 매트릭스 방식으로 구동한 바, 양호한 표시 특성을 얻을 수 있었다. 제1전극의 엣지 부분이 절연층으로 덮여 있기 때문에, 전계 집중에 의한 단락은 인지되지 않았다. 또, 단면이 순 테이퍼 형상인 것 때문에, 절연층의 경계 부분에서 박막층이나 제2전극이 얇아지거나 단 끊어짐을 일으키는 일도 없이 원활하게 성막되었으므로, 발광 영역내에서의 휘도 불균일은 인지되지 않고, 안정된 발광을 얻을 수 있었다. 또, 내구성 시험으로서, 85℃에서 250시간 유지한 후의 발광 특성을 평가한 바, 초기와 비교해서 발광 영역이 작아지지 않고 양호한 발광을 나타냈다.

#### 비교예 1

실시에 1과 동일하게 합성한 폴리이미드 전구체 용액 40g에 실시예 1에서 이용한 퀴논디아지드 화합물 (1) 2.0g을 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 A1을 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 비교예 2

실시에 1과 동일하게 합성한 폴리이미드 전구체 용액 40g에 실시예 1에서 이용한 퀴논디아지드 화합물 (1) 2g, 트리스P-PA(상품명, 혼슈 화학 공업(주)제) 1g을 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 A2를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 비교예 3

실시에 3과 동일하게 합성한 폴리이미드 전구체 용액 30g에 실시예 3에서 이용한 퀴논디아지드 화합물 (3) 1.6g, 비스P-AP(상품명, 혼슈 화학 공업(주)제) 0.8g을 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 A3를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 비교예 4

실시에 4에서 얻어진 폴리머 용액 40g에 실시예 2에서 이용한 퀴논디아지드 화합물 (2) 2g, 본 발명과는 다른 열가교성 화합물 멜라민 1.0g, BIR-PC(상품명, 아사히 유기재 공업(주)제) 1.0g을 용해시켜서 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 A4를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도, 수축률에 대해서 평가했다.

#### 비교예 5

실시에 10의 열가교성 화합물을 이용하지 않는 것 외에는, 실시예 10과 동일하게 해서, 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 A5를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도에 대해서 평가했다.

#### 비교예 6

실시에 13의 열가교성 화합물을 이용하지 않는 것 외에는, 실시예 13과 동일하게 해서, 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 A6를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도에 대해서 평가했다.

#### 비교예 7

실시에 15의 열가교성 화합물을 이용하지 않는 것 외에는, 실시예 15와 동일하게 해서, 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 니스 A7를 얻었다. 얻어진 니스를 이용해서 상기와 같이, 실리콘 웨이퍼 위에 감광성 폴리이미드 전구체 막을 제작, 노광, 현상하고, 니스의 감도, 잔막률, 해상도에 대해서 평가했다.

#### 비교예 8

비교예 1에서 얻어진 니스 A1을 이용하여, 큐어 조건을 300℃에서 60분으로 한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 해서, 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 휘도 불균일은 인지되지 않았지만, 발행 표시부의 엣지부에 발광 불균일이 다수 인지되어, 양호한 표시 특

#### 비교예 9

비교예 2에서 얻어진 니스 A2를 이용하여, 큐어 조건을 230℃에서 30분으로 한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 해서, 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 휘도 불균일은 인지되지 않았지만, 발행 표시부의 엷지부에 발광 불균일이 다수 인지되어, 양호한 표시 특성을 얻을 수 없었다.

#### 비교예 10

비교예 4에서 얻어진 니스 A4를 이용하여, 큐어 조건을 250℃에서 30분으로 한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 해서, 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 휘도 불균일은 인지되지 않았지만, 발행 표시부의 엷지부에 발광 불균일이 다수 인지되어, 양호한 표시 특성을 얻을 수 없었다.

#### 비교예 11

비교예 5에서 얻어진 니스 A5를 이용하여, 큐어 조건을 250℃에서 30분으로 한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 해서, 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 휘도 불균일은 인지되지 않았지만, 발행 표시부의 엷지부에 발광 불균일이 다수 인지되어, 양호한 표시 특성을 얻을 수 없었다.

#### 비교예 12

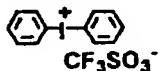
비교예 6에서 얻어진 니스 A6를 이용하여, 큐어 조건을 230℃에서 30분으로 한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 해서, 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 휘도 불균일은 인지되지 않았지만, 발행 표시부의 엷지부에 발광 불균일이 다수 인지되어, 양호한 표시 특성을 얻을 수 없었다.

#### 비교예 13

비교예 7에서 얻어진 니스 A7를 이용하여, 큐어 조건을 230℃에서 30분으로 한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 해서, 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 휘도 불균일은 인지되지 않았지만, 발행 표시부의 엷지부에 발광 불균일이 다수 인지되어, 양호한 표시 특성을 얻을 수 없었다.

#### 비교예 14

실시예 1과 동일하게 합성한 폴리이미드 전구체 용액 40g에 실시예 1에서 이용한 퀴논다아지드 화합물 (1) 2.0g, 오늄염인 DPI-TF(상품명, 도요 합성 공업(주)사제) 0.5g을 용해시켜서 얻어진 니스 A8을 이용하고, 큐어 조건을 250℃에서 30분으로 한 것 외에는, 실시예 18과 동일하게 해서, 단순 매트릭스형 컬러 유기 전계 발광장치를 제작했다. 본 표시장치를 선 순차 구동한 바, 휘도 불균일이 인지되고 또한 발행 표시부의 엷지부에 발광 불균일이 다수 인지되어, 양호한 표시 특성을 얻을 수 없었다.



#### DPI-TF

실시예 1 내지 17, 비교예 1 내지 7의 평가결과에 대해서는 이하의 표 1에 나타냈다.

[표 1]

	열가교성 화합물	말단기	페놀성 저분자 화합물	니 스	감도 (msec)	잔막률 (%)	해상도 (μm)	수축률 (%)
실시예 1	니카랙MX-270	없음	없음	A	900	90	10	27
실시예 2	DML-MBPC	없음	비스-Z	B	950	90	10	25
실시예 3	TML-HQ	없음	없음	C	850	89	10	24
실시예 4	HML-TPHAP	없음	없음	D	1000	90	10	23
실시예 5	다메탈올-비스 OC-P	없음	비스RS-2 P	E	950	89	10	28
실시예 6	DML-POP	없음	트리스P- PA	F	950	91	10	28
실시예 7	DML-M트리스PC	없음	BIR-PC	G	1000	90	10	28
실시예 8	2,6-디아세톡시 메탈-p-크레졸	없음	BIR-PC	H	1000	87	10	23
실시예 9	ML-26X	없음	없음	I	950	87	10	33

실시예10	니카렉MX-270	3-아미노페놀	비스-Z	K	850	89	10	25
실시예11	니카렉MX-280	4-아미노티오페놀	비스-Z	K	850	89	10	23
실시예12	TMON-BP	무수말레산	트리스P-PA	L	850	89	10	23
실시예13	니카렉MX-270	3-아미노페놀	BIR-PC	M	800	90	10	24
실시예14	2,6-디아세톡시 메틸-4-t-부틸 페놀	3-아미노페놀	트리스P-PA	N	650	88	10	25
실시예15	2,6-디아세톡시 메틸-p-크레졸	4-아미노티오페놀	4PC	P	750	88	10	23
실시예16	TM-81P-A	없음	없음	Q	1050	87	10	25
실시예17	니카렉MX-280	없음	비스-Z	R	750	87	10	25
비교예 1	없음	없음	없음	A1	1800	85	30	38
비교예 2	없음	없음	트리스P-PA	A2	1600	85	20	40
비교예 3	없음	없음	비스P-AP	A3	1550	84	20	40
비교예 4	멜라민	없음	BIR-PC	A4	1500	84	20	33
비교예 5	없음	3-아미노페놀	비스-Z	A5	1400	84	20	40
비교예 6	없음	3-아미노페놀	BIR-PC	A6	1400	84	20	40
비교예 7	없음	4-아미노티오페놀	4PC	A7	1400	84	20	40

#### 산업상이용가능성

본 발명에 따르면, 알칼리 수용액으로 현상할 수 있고, 해상도, 감도가 뛰어나고, 그 중에서도 미노광부의 막 줄어듬이 작고(잔막률), 또한 큐어 후의 수축률이 작은 뛰어난 포지티브형 감광성 수지 전구체 조성물을 얻을 수 있고, 얻어진 조성물은 특히, 반도체 소자의 보호막, 층간 절연막, 디스플레이의 절연층에 바람직하게 이용할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

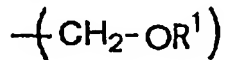
##### 청구항 1

하기 (a)와, (b1) 또는 (b2)와, (c)를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 전구체 조성물.

(a) 알칼리 수용액에 가용성인 폴리아미드산 에스테르 및(또는) 폴리아미드산 폴리머

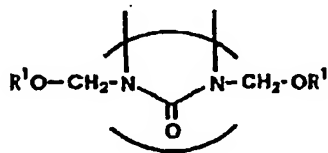
(b1) 화학식 1로 나타내는 유기기 R<sup>1</sup>로 치환된 메틸올기를 포함하는 페놀성 수산기 포함 열가교성 화합물  
(단, R<sup>1</sup>이 수소원자인 경우 제외)

<화학식 1>



(b2) 화학식 2로 나타내는 유기기 R<sup>1</sup>로 치환된 요소계 유기기를 포함하는 열가교성 화합물

<화학식 2>



(c) 에스테르화한 퀴논디아지드 화합물.

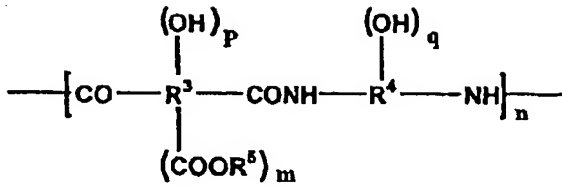
##### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R<sup>1</sup>이 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 또는 R<sup>2</sup>CO기(R<sup>2</sup>는 탄소수 1 내지 20의 알킬기를 나타냄)인 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 전구체 조성물.

##### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (a) 성분의 폴리머가 화학식 3으로 나타내는 구조 단위를 주성분으로 하는 것을 특

<화학식 3>

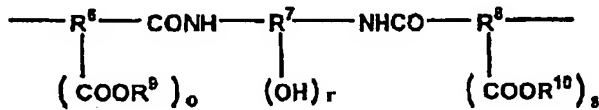


식 중,  $R^3$ 은, 2개 이상의 탄소원자를 갖는 2가 내지 8가의 유기기,  $R^4$ 는 2개 이상의 탄소원자를 갖는 2가 내지 6가의 유기기,  $R^5$ 는 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 유기기를 나타내며,  $n$ 은 10 내지 100000의 정수,  $m$ 은 0 내지 2의 정수,  $p, q$ 는 0 내지 4의 정수를 나타내며, 단  $p+q>0$ 이다.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 화학식 3의  $R^3(\text{COOR}^5)_m(\text{OH})_p$ 가 화학식 4로 나타나는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 전구체 조성물.

<화학식 4>

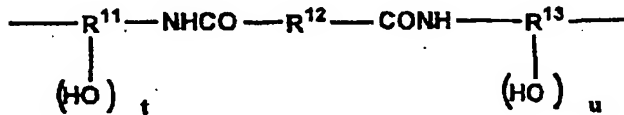


식 중,  $R^6, R^8$ 은 탄소수 2 내지 20에서 선택되는 2가 내지 4가의 유기기를 나타내고,  $R^7$ 은 탄소수 3 내지 20에서 선택되는 수산기를 가진 3가 내지 6가의 유기기를 나타내고,  $R^9, R^{10}$ 은 수소, 탄소수 1 내지 20의 유기기를 나타내며,  $o, s$ 는 0 내지 2의 정수,  $r$ 은 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 화학식 3의  $R^4(\text{OH})_q$ 가 화학식 5로 나타나는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 전구체 조성물.

<화학식 5>

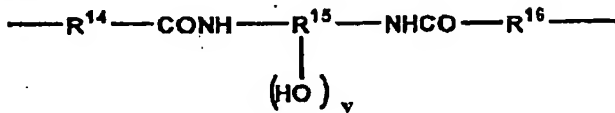


식 중,  $R^{11}, R^{13}$ 은 탄소수 2 내지 20에서 선택되는 수산기를 가진 3가 내지 4가의 유기기를 나타내고,  $R^{12}$ 는 탄소수 2 내지 30에서 선택되는 2가의 유기기를 나타내며,  $t, u$ 는 1 또는 2의 정수를 나타낸다.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 화학식 3의  $R^4(\text{OH})_q$ 가 화학식 6으로 나타나는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 전구체 조성물.

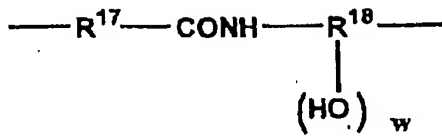
<화학식 6>



식 중,  $R^{14}, R^{16}$ 은 탄소수 2 내지 20의 2가의 유기기를 나타내고,  $R^{15}$ 는 탄소수 3 내지 20에서 선택되는 수산기를 가진 3가 내지 6가의 유기기를 나타내며,  $v$ 는 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

청구항 7

제3항에 있어서, 상기 화학식 3의  $R^4(\text{OH})_q$ 가 화학식 7로 나타나는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 전구체 조성물.



식 중, R<sup>17</sup>은 탄소수 2 내지 20에서 선택되는 2가의 유기기를 나타내고, R<sup>18</sup>은 탄소수 3 내지 20에서 선택되는 수산기를 가진 3가 내지 6가의 유기기를 나타내며, w는 1 내지 4의 정수를 나타낸다.

청구항 8

제1항 기재의 포지티브형 감광성 수지 전구체 조성물을 지지 기판 위에 도포 하여 건조시키는 공정, 노광하는 공정, 알칼리 현상액을 이용해서 현상하는 공정 및 가열 처리하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 릴리프 패턴의 제조법.

청구항 9

제8항 기재의 제조법에 의해 얻어지는 릴리프 패턴을 표면 보호막 또는 중간 절연막으로서 갖는 것을 특징으로 하는 반도체용 전자부품.

청구항 10

기판 위에 형성된 제1전극과, 제1전극을 부분적으로 노출시키도록 제1전극 위에 형성된 절연층과, 제1전극에 대향해서 설치된 제2전극을 포함하는 표시장치로서, 상기 절연층이 제8항 기재의 제조법에 의해 얻어지는 릴리프 패턴으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 표시장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 절연층이 제1전극의 엣지 부분을 덮도록 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 표시장치.

청구항 12

제10항에 있어서, 절연층이 제1전극을 노출시키는 경계 부분에 있어서의 상기 절연층의 단면이 순 테이퍼형상인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 표시장치.

청구항 13

제10항에 있어서, 표시장치가 기판 위에 형성된 제1전극과, 제1전극 위에 형성된 적어도 유기 화합물로 이루어지는 발광층을 포함하는 박막층과, 박막층 위에 형성된 제2전극을 포함하는 유기 전계 발광소자로 이루어지는 표시장치인 것을 특징으로 하는 유기 전계 발광 소자용 표시장치.